

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Закономерности алкилирования фенола различными алкилирующими агентами в условиях промышленного процесса получения фенола и ацетона

Студент 2 курса

Костыгова Анастасия Александровна

Уровень/ступень образования:

магистратура

Научный руководитель:

профессор кафедры ФОХ Института химии,

доктор химических наук, доцент

Боярский Вадим Павлович

Санкт-Петербург

2017

РЕФЕРАТ

Работа содержит 86 с., 48 ил., 14 табл., 78 источ.

Ключевые слова:

ПРОИЗВОДСТВО ФЕНОЛА И АЦЕТОНА, АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА, ПОЛУЧЕНИЕ 4-(2-ФЕНИЛПРОПАН-2-ИЛ)ФЕНОЛА, КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ, РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА

В современной химической промышленности 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (*пара*-кумилфенол, **ПКФ**) используется в качестве регулятора длины цепи при получении поликарбонатов. Его сейчас получают в качестве целевого продукта алкилированием фенола. В то же время он является побочным продуктом в существующем сейчас промышленном процессе получения фенола т.н. кумольным способом, однако выделение **ПКФ** оттуда затруднено в связи с незначительным содержанием его в реакционной смеси.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей получения **ПКФ** в условиях промышленного синтеза фенола с целью изучения возможности модификации процесса для увеличения доли **ПКФ** среди продуктов реакции. Для достижения этой цели было изучено алкилирование фенола агентами, присутствующими в процессе разложения гидропероксида кумола (**ГПК**) на фенол и ацетон: *альфа*-метилстиролом (**АМС**), 2-фенил-пропанолом-2 (**ДМФК**), дикумилпероксидом (**ДКПО**), 2,4-дифенил-4-метилпент-1-еном (линейным димером **АМС** с терминальной двойной связью).

В ходе выполнения работы были получены следующие основные результаты и выводы:

1. Показано, что наиболее эффективными алкилирующими агентами для получения **ПКФ** среди веществ, присутствующих в процессе разложения **ГПК** на фенол и ацетон, являются **ДКПО** и **ДМФК**.

2. Показано, что во всех случаях **ПКФ** образуется практически необратимо: скорость обратной реакции разложения **ПКФ** пренебрежимо мала в диапазоне условий, представляющих практический интерес.

3. Показано, что **АМС**, **ДМФК** и **ДКПО** в условиях реакции быстро образуют линейные димеры **АМС**, **ПКФ** и 2-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (*орто*-кумилфенол, **ОКФ**) в параллельных процессах. Линейные димеры **АМС** медленно разлагаются

обратно в АМС и обратимо превращаются друг в друга, а также медленно образуют циклический димер путем внутримолекулярной циклизации. Циклический димер АМС образуется практически необратимо.

4. Для увеличения доли ПДФ в побочных продуктах процесса получения фенола и ацетона целесообразно добавлять некоторое количество воды (до 5 %) в реакционную массу на стадии разложения ГПК.

5. Стадию разложения ГПК предпочтительно проводить при возможно более низкой температуре, чтобы минимизировать образование АМС, а из него – циклического димера.

Содержание

Введение	6
1 Литературный обзор	8
1.1 Получение фенола в промышленности	8
1.2 Стадии кумольного процесса получения фенола (условия и образующиеся побочные продукты)	12
1.2.1 Окисление изопропилбензола	12
1.2.2 Разложение ГПК	15
1.3 Алкилирование фенола	21
1.3.1 Механизм алкилирования фенола	22
1.3.2 Алкилирование фенола олефинами	24
1.3.3 Алкилирование фенола спиртами	25
1.4 Синтез ПКФ в промышленности	25
2 Постановка задачи	30
3 Обсуждение результатов	32
3.1 Определение оптимальных параметров кислотности среды на стадии разложения ГПК	32
3.2 Закономерности алкилирования фенола различными алкилирующими агентами	36
3.2.1 Закономерности алкилирования фенола АМС	36
3.2.2 Закономерности алкилирования фенола Д2	46
3.2.3 Закономерности алкилирования фенола ДМФК	52
3.2.4 Закономерности алкилирования фенола ДКПО	57
3.3 Сравнение количеств образовавшегося ПКФ в одинаковых условиях при использовании различных алкилирующих агентов	62
3.4 Поведение кумилфенолов и Д1 в рассматриваемой системе	63
4 Экспериментальная часть	64
4.1 Исходные вещества и растворители	64
4.2 Методики анализа	64
4.3 Использованное оборудование	64
4.4 Методики проведения эксперимента	65

4.4.1 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом АМС	65
4.4.2 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом Д2	67
4.4.3 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом ДМФК	68
4.4.4 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом ДКПО	69
4.5 Методика проверки устойчивости ПКФ	70
4.6 Получение и обработка экспериментальных данных	70
4.6.1 Вычисление коэффициентов чувствительности веществ	70
4.6.2 Погрешность экспериментальных данных	72
Основные результаты и выводы	74
Благодарности	75
Список сокращений	76
Список литературы	77
Приложения	84

Введение

С активным развитием химической промышленности возросли потребности в химических реагентах, в частности, в феноле. Сразу после открытия ему нашлось множество применений: в дублении кож, в производстве синтетических красителей, в медицине и др. Относительная важность этих областей применения постоянно изменяется. В настоящее время мировое потребление фенола имеет следующую структуру по данным на 2015 год [1, 2]:

- 49 % расходуется на производство 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенола (**бисфенола А**), который используется для производства поликарбонатов и эпоксидных смол;
- 30 % расходуется на производство фенолформальдегидных смол;
- 8 % расходуется на производство алкилфенолов разнообразного строения;
- 7 % расходуется на производство капролактама;
- 2 % расходуется на производство адипиновой кислоты
- 4 % расходуются на другие нужды, в том числе, на производство антиоксидантов, неионогенных ПАВ, лекарственных препаратов (аспирин), антисептиков и пестицидов, присадок к маслам, продуктов парфюмерии.

При получении поликарбонатов из **бисфенола А** в качестве регулятора длины цепи используется 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол (*пара*-кумилфенол, **ПКФ**, рис. 1):

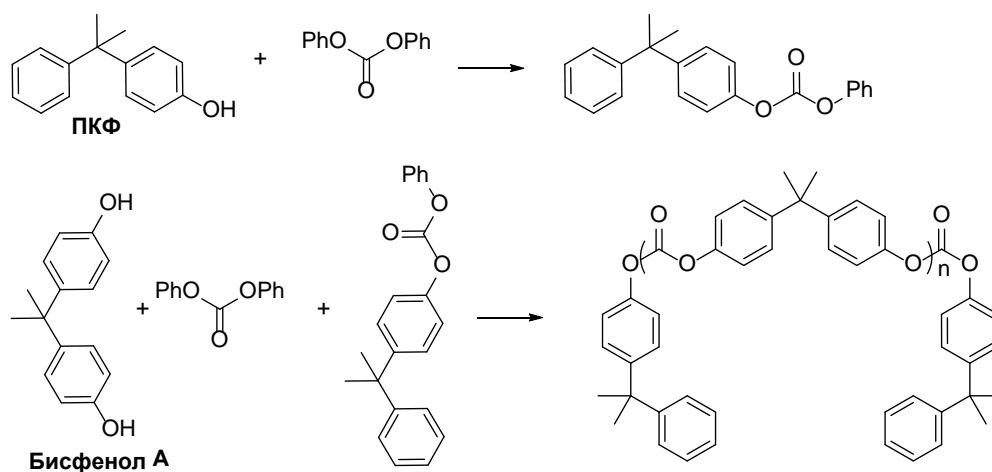


Рисунок 1. **ПКФ** в качестве концевых групп поликарбонатов на основе **бисфенола А**.

ПКФ сейчас получают в качестве целевого продукта алкилированием фенола (проп-1-ен-2-ил)бензолом (*альфа*-метилстиролом, **АМС**). В то же время он является побочным продуктом в существующем сейчас промышленном процессе получения фенола т.н. кумольным способом, где **ПКФ** представляет собой часть фенольной смолы, остающейся после выделения целевых продуктов – ацетона и фенола – в виде кубового остатка. Однако выделение **ПКФ** из фенольного процесса затруднено в связи с незначительным содержанием при реализации современной технологии. Конечно, представляет интерес увеличение содержания этого соединения для разработки метода выделения его как целевого продукта. Данная работа посвящена исследованию закономерностей получения **ПКФ** в условиях промышленного синтеза фенола с целью изучения возможности модификации процесса для увеличения доли **ПКФ** среди побочных продуктов реакции.

1 Литературный обзор

1.1 Получение фенола в промышленности

За многие десятилетия с момента открытия фенола разработано несколько методов его получения [2–4]:

- выделение из каменноугольной смолы
- каталитическое окисление толуола
- гидролиз хлорбензола (в том числе, контактным методом Рашига)
- сульфирование бензола с последующим замещением сульфогруппы на гидроксильный остаток.

Однако самым эффективным является «кумольный» способ совместного получения фенола и ацетона, открытый группой советских ученых-химиков под руководством П.Г. Сергеева в 1942 году и в 1949 году введенный в эксплуатацию в промышленном масштабе [3, 4]. Независимо от советских ученых этот же метод получения фенола и ацетона был открыт Хоком и Лангом в 1944 году [5]. За прошедшие десятилетия метод остался практически неизменным, являясь образцом химической технологии во всем мире. В основе процесса лежат следующие основные стадии (рис. 2):

1. Получение изопропилбензола (кумола, **ИПБ**) алкилированием бензола пропиленом;
2. Окисление изопропилбензола кислородом воздуха в 2-гидроперокси-2-фенилпропан (гидропероксид изопропилбензола, гидропероксид кумола, **ГПК**);
3. Разложение **ГПК** на фенол и ацетон.

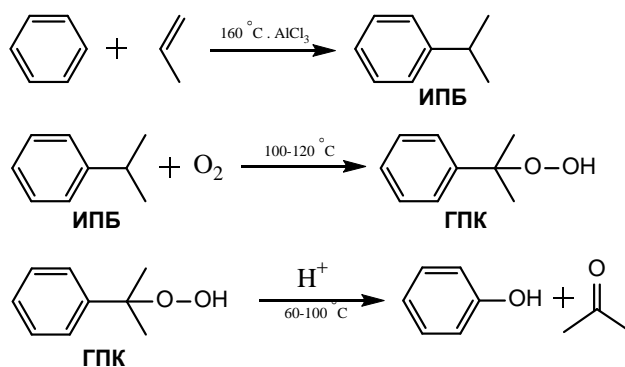


Рисунок 2. Основные стадии кумольного способа получения фенола и ацетона.

На настоящий момент кумольный способ получения фенола является лидирующим. По данным на 2016–2017 год [1] мировые мощности по производству фенола этим методом составляют 12,5 млн.т/год. По объему производства фенол занимает 33 место среди всех выпускаемых химической промышленностью веществ и 17 место среди органических веществ. Мощности производства фенола в Российской Федерации на 2015 год по данным конференции «Ароматика 2016» [6] составляют 230 тыс.т/год, при степени загрузки производственных мощностей более 95 %. Селективность процесса окисления по фенолу в настоящее время составляет около 96 % при конверсии **ИПБ** на стадии окисления в 20–40 %, с практически полным разложением **ГПК** и реализацией рецикловой схемы превращения побочного *альфа*-метилстирола (**АМС**) в изопропилбензол.

Несмотря на отлаженную технологию и многолетний опыт эксплуатации, кумольный метод имеет ряд недостатков – работа с взрывоопасным гидропероксидом кумола, непосредственно получающимся в процессе в больших количествах, а также многостадийность, требующая повышенных капитальных затрат.

Еще одним серьезным недостатком метода в 1990-х годах стало стехиометрическое образование ацетона. Производительность по ацетону и фенолу невозможно менять независимо, т.к. в процессе образуется эквимольное количество этих продуктов. Ацетон не находил настолько широкого рынка сбыта как фенол, особенно это усугубилось с разработкой новых методов получения метилметакрилата путем окисления легких углеводородов (фракция C_4). В то же время для получения исходного изопропилбензола известно несколько промышленных способов, основанных на алкилировании бензола пропиленом. Поэтому не так давно японские

ученые разработали новую схему процесса получения фенола, добавив две стадии, отвечающие за рецикл ацетона – гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и дальнейшая его дегидратация в пропилен, используемый в качестве сырья на первой стадии традиционной схемы процесса [7, 8]. В 1992 году фирма «Mitsui» запустила крупное производство фенола по обновленной 5-стадийной схеме.

Помимо этого, сейчас ацетон активно задействован в производстве **бисфенола А**, получаемого соконденсацией фенола и ацетона. Однако даже при таком применении остается излишний ацетон, причиной чему является расходование на молекулу **бисфенола А** двух молекул фенола и всего одной – ацетона (рис. 3) [9, 10]:

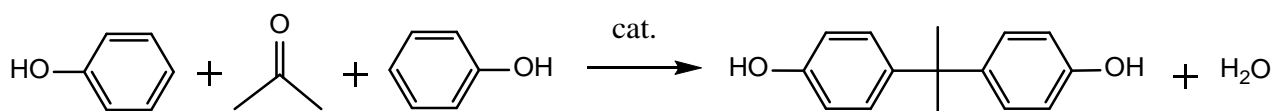


Рисунок 3. Получение **бисфенола А**.

Бисфенол А является исходным веществом в производстве поликарбонатов, используется в производстве сульфонов, и полиэфирных кетонов, ингибитор полимеризации ПВХ, ключевой мономер в производстве эпоксидных смол [11]. Катализатором процесса получения **бисфенола А** ранее являлся хлористый водород (сейчас схема реализована только на одном заводе в РФ), в настоящий момент вытеснена гетерогенными катализаторами – разнообразными ионообменными смолами [12].

Кумольный способ получения фенола и ацетона не является безотходным производством. В середине прошлого века на каждую тонну произведенного фенола приходилось около 120–150 кг побочных продуктов – «фенольной смолы». Сейчас ее выход сократился до 35–40 кг [13] в связи с появлением современной двухстадийной технологии разложения, что способствовало окончательному вытеснению остальных способов получения фенола.

Среди главных побочных продуктов, содержащихся в фенольной смоле, можно выделить несколько, обладающих несомненной ценностью – ацетофенон (метилфенилкетон) (используется в качестве промежуточного продукта в производстве духов и как растворитель), **АМС** (хороший мономер) и **ПКФ** (концевые

группы для полимеров на основе **бисфенола А**). Также смола содержит димеры АМС и остаточный фенол [14]. Выделение этих веществ из образующихся отходов возможно, но затруднено.

Сама по себе фенольная смола не нашла квалифицированного применения и используется в качестве котельного топлива в смеси с мазутной нефтяной фракцией (что на данный момент тоже затруднено в связи с экологической обстановкой) и как компонент асфальтов, а также, пройдя процесс обессоливания, может использоваться в качестве функциональных добавок в полимеры и их композиты [15]. При термообработке смолы в диапазоне температур 275–420 °С происходит термодеструкция тяжелых компонентов и в дистилляте удается получить изопропилбензол, фенол и АМС.

В работе [14] рассматривается каталитическое разложение фенольной смолы. При этом тяжелые компоненты, такие, как 2-фенилпропан-2-ол (диметилфенилкарбинол, **ДМФК**), димеры АМС, **ПКФ** и другие при разложении дают АМС, фенол и **ИПБ**. **ИПБ** рециклом возвращается в процесс, фенол проходит дополнительную очистку и становится товарным продуктом, а в отношении АМС могут быть разные варианты. На некоторых производствах на установке гидрирования АМС превращают в **ИПБ** и возвращают в процесс [16], на других АМС выделяют как товарный продукт. Авторам работы [14] удалось получить более 90% ценных компонентов (901 кг из тонны исходной фенольной смолы), а на долю вторичной смолы осталось меньше 10 %. Но недостатком данного метода переработки фенольной смолы является увеличение количества стадий, следовательно, и усложнение технологической схемы, требующее установки дополнительного оборудования и увеличения капитальных вложений.

ПКФ в последнее время востребован на рынке. Использование в качестве концевых групп для поликарбонатов [17, 18], антиоксиданта для смазочных масел [19], компонента защитного антибактериального покрытия для фанеры [20] и в других областях требует большого количества этого продукта, поэтому целесообразно рассмотреть возможность увеличения его доли в фенольной смоле и выделения его прямо в условиях кумольного процесса. Это поможет решить проблему утилизации фенольной смолы и что значительно снизит себестоимость

получения **ПКФ** по сравнению со стандартным его производством из фенола и товарного **АМС** на отдельной установке.

ПКФ присутствует в фенольной смоле в количестве от 10 до 45 %, однако обычными методами ректификации из фенольной смолы его выделить затруднительно. На данный момент имеются литературные данные о выделении **ПКФ** перекристаллизацией [21–24] и дистилляцией [25–27]. В промышленности его, в основном, синтезируют, как выше упоминалось, из **АМС** и фенола. Существующая схема кумольного процесса предусматривает получение необходимых сырьевых компонентов – фенола и **АМС**, поэтому вполне логично предположить небольшое изменение схемы для получения в качестве продукта не **АМС**, а **ПКФ** на его основе. И выделять непосредственно следующие товарные продукты: фенол, ацетон и **ПКФ**.

Чтобы подобрать необходимые условия для максимально возможного (без снижения эффективности процесса по фенолу) выхода **ПКФ** и его эффективного выделения из фенольной смолы, необходимо рассмотреть все пути образования этого продукта из присутствующих в смеси реагентов в условиях кумольного процесса. Также необходимо оценить скорости и оптимальные условия образования товарных и побочных продуктов и изучить возможность превращения побочных веществ в целевой **ПКФ**.

1.2 Стадии кумольного процесса получения фенола (условия и образующиеся побочные продукты)

1.2.1 Окисление изопропилбензола

Первой стадией кумольного процесса получения фенола и ацетона является окисление изопропилбензола (стадия получения изопропилбензола алкилированием бензола пропиленом не всегда присутствует в технологической схеме). Этот жидкофазный процесс протекает в диапазоне температур от 80 до 130 °С, а в качестве окислителя используется кислород воздуха. В результате образуется гидропероксид кумола (**ГПК**) (рис. 4):

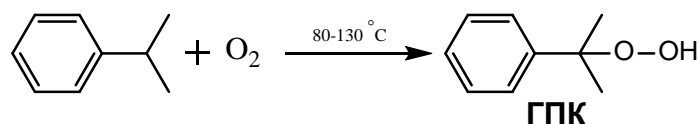


Рисунок 4. Образование **ГПК** окислением кумола кислородом воздуха.

Механизм этой реакции изучался многими исследователями [28]. Реакция является типичным свободно-радикальным процессом. Без инициаторов зарождение цепи осуществляется через бимолекулярное взаимодействие изопропилбензола и кислорода (рис. 5). Эта стадия характеризуется высоким энергетическим барьером и протекает крайне медленно.

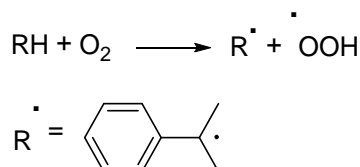


Рисунок 5. Бимолекулярное взаимодействие **ИПБ** и кислорода.

Однако реакция является автоиницируемой, так как образующийся по мере протекания окисления продукт этой реакции – **ГПК** – легко распадается по кислородно-кислородной связи с образованием двух радикалов, инициирующих цепь дальнейших радикальных превращений. Поэтому на существующих производствах к потоку питания, идущему на окисление, добавляют рецикловый поток изопропилбензола с остаточным содержанием нераспавшегося **ГПК** в количестве около 1 %. Именно это небольшое количество инициатора запускает радикальный механизм окисления изопропилбензола кислородом воздуха (рис. 6):

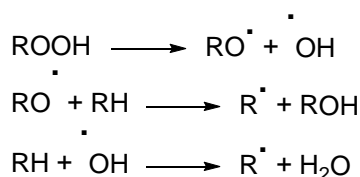


Рисунок 6. Инициирование радикальной цепи.

Далее происходит развитие, или рост, цепи (рис. 7):

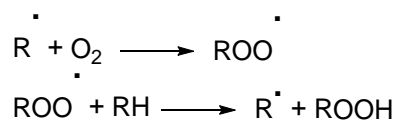


Рисунок 7. Развитие цепи.

Завершение (обрыв) цепи может реализоваться при встрече двух радикалов (рис. 8):

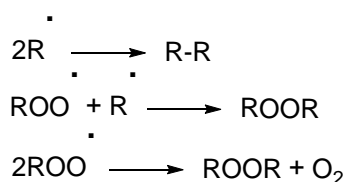


Рисунок 8. Обрыв цепи.

Реакция окисления изопропилбензола не только тщательно изучалась, но и совершенствовалась сама технология проведения стадии окисления, в результате чего появились современные процессы, обладающие высокой селективностью и экономической эффективностью [4, 29]. На сегодняшний день существует два основных способа окисления изопропилбензола.

«Сухой метод» [2], появившийся исторически позже, заключается в жидкофазном окислении чистого изопропилбензола в присутствии каталитических количеств веществ основного характера, а именно: карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов [30–32], бикарбоната натрия [33], гидроксида кальция [34], оксида бария [35], замещенных солей аммония [36] и пр., которые в процессе окисления находятся в изопропилбензоле в виде взвеси. Добавление основания необходимо для нейтрализации следовых количеств органических кислот (прежде всего, муравьиной), образующихся в процессе окисления и способных катализировать разложение ГПК на фенол и ацетон. В последние годы реализован процесс сухого окисления кумола без добавления таких веществ, что существенно упростило

технологию, при этом технология обеспечивает высокую селективность окисления [37].

Второй метод получения **ГПК** окислением изопропилбензола, так называемый «мокрый», представляет собой водоэмульсионный процесс, при котором окисление идет в трехфазной системе: органическая фаза, состоящая из изопропилбензола и продуктов его окисления, водная, представляющая собой растворы веществ основного характера, и газовая (кислородосодержащий газ, обычно воздух).

Вещества основного характера существенно лучше растворяются в воде, чем в углеводородах. Следовательно, процесс массообмена в гетерогенных системах «органическая фаза / вода» идет существенно эффективней, чем в системах «органическая фаза / твердая дисперсия». Таким образом, с точки зрения полноты и скорости удаления кислот из системы «мокрый» способ окисления следует признать существенно более эффективным, чем «сухой» [30].

Процесс окисления изопропилбензола чувствителен к целому ряду факторов: чистоте **ИПБ** (примеси алкилбензолов, фенол, формальдегид, муравьиная кислота значительно замедляют реакцию), наличию **ГПК** (ее присутствие сразу запускает радикальный механизм превращений, позволяя избегать индукционного периода), высокой температуре (провоцирует термический распад **ГПК**, одновременно с увеличением скорости образования **ГПК**).

В общем случае реакция проходит в каскаде реакторов с постепенным снижением температуры по мере накопления продукта – **ГПК**. В техническом **ГПК** (80–90 %) после концентрирования остается непрореагировавший изопропилбензол, в количестве 3–15 %, до 4–6 % **ДМФК**, до 1 % ацетофенона (продукта бета-фрагментации радикала **ДМФК**) и до 1 % дикумилпероксида (**ДКПО**).

Эти реакционноспособные примеси неизбежно влияют на условия проведения следующей стадии процесса – разложения **ГПК**.

1.2.2 Разложение **ГПК**

Стадия разложения **ГПК** является ключевой, именно от нее зависит как выход фенола, так и его качество (чистота). Реакция разложения **ГПК** относится кислотно-каталитическим и чрезвычайно экзотермична (выделение энергии порядка 2080

кДж/кг [3]), поэтому на производстве из-за трудностей в теплосъеме технический гидропероксид (содержание основного вещества 90 %) перед подачей в реактор разложения разбавляют до 3,5–5 % путём рециркуляции реакционной массы [38].

ГПК в присутствии гомогенного катализатора – серной кислоты – разлагается на ацетон и фенол по ионному механизму согласно следующей реакции (рис. 9):

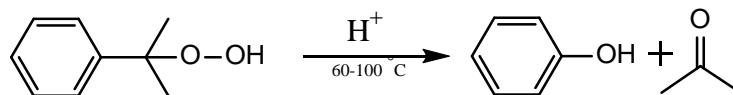


Рисунок 9. Разложение **ГПК** на фенол и ацетон.

Полный вариант превращений был описан Карашем и в дальнейшем уточнен Хоком как цепной механизм [39, 40] (рис. 10):

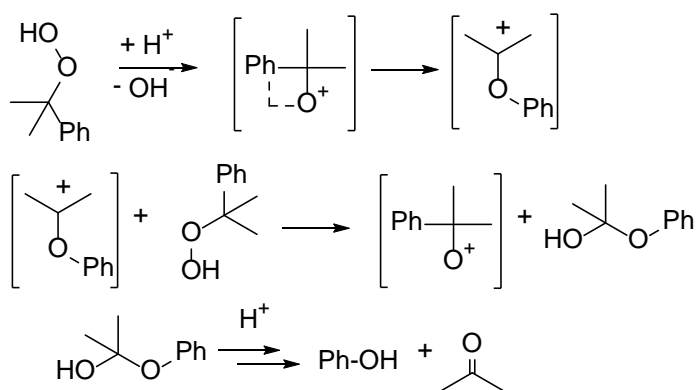


Рисунок 10. Превращение **ГПК** в фенол и ацетон.

Серная кислота является активным протонным катализатором, поэтому ее добавляют в процесс в незначительных количествах 100–1800 м.д [3, 4]. На настоящий момент также есть литературные источники, авторы которых применяли иные катализаторы – изопропил-2-метоксиэтилтретиокарбонат (при этом процесс ведется при более низкой температуре 60 °С, что снижает количество образующихся побочных продуктов и облегчает съём тепла [41], 2,4-фенолдисульфокислоту (0,1–0,5 % масс от **ГПК**, 30–50 °С) [42], замещенные *орто*-фенолсульфокислоты, среди

которых кумилфенолсульфо кислота вполне может быть получена прямо на производстве из **ПКФ** [43].

Кроме этого, были использованы и другие кислоты (янтарная, сульфаниловая, метафосфорная и некоторые другие), которые оказались менее активными катализаторами распада **ГПК** [3].

Многочисленные опыты также выявили влияние воды на скорость процесса. Реакция разложения **ГПК** сильно замедляется в ее присутствии, что связано со снижением кислотности среды [4].

Кроме основной реакции разложения **ГПК**, в условиях процесса проходят и побочные реакции, как с участием исходного гидропероксида, так и с побочными продуктами, образовавшимися на стадии окисления, а также непосредственно с продуктами разложения **ГПК**. Такой реакцией является, например, образование ацетофенона, примеси, влияющей на качество получаемого фенола (рис. 11):

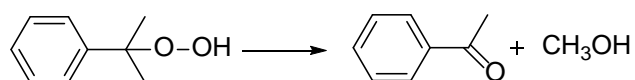


Рисунок 11. Образование ацетофенона.

Образующийся в реакции метанол далее окисляется до формальдегида и муравьиной кислоты.

Еще одной неприятной примесью является образующийся в результате ряда превращений ацетона и окиси мезитила 1-гидроксиацетон и его продукт конденсации с фенолом – 2-метилбензофуран, уменьшению содержания которых в последние годы было посвящено несколько статей и патентов, касающихся способов получения высокочистого фенола [44–47].

В ходе кислотно-катализируемого разложения **ГПК** протекает и образование **АМС**, в основном, в результате отщепления протона от кумильного катиона – промежуточной частицы большинства превращений в системе (рис. 12):

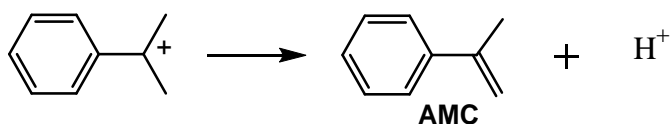


Рисунок 12. Образование **AMC** из кумильного катиона.

Значительная часть реакций является реакциями алкилирования фенола, причем ценный побочный продукт **ПКФ** образуется в результате алкилирования фенола **AMC**, как упоминалось ранее (рис. 13):

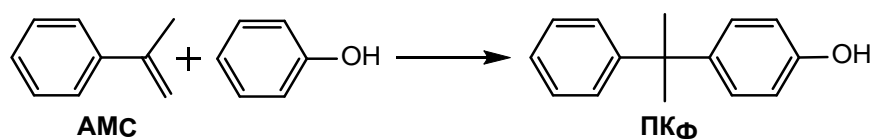


Рисунок 13. Образование **ПКФ** из **AMC** и фенола.

Несомненной важностью также обладают реакции с **ДМФК**, неизбежно образующимся на стадии окисления **ИПБ** (рис. 14) при иницировании и обрыве цепи:

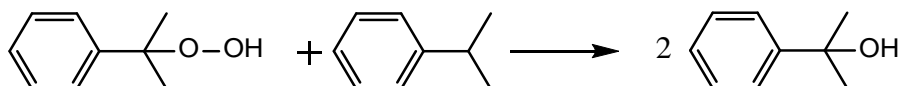


Рисунок 14. Образование **ДМФК**.

Конденсация фенола с **ДМФК** дает кумилфенолы (преимущественно *пара*-изомер) и воду (рис. 15):

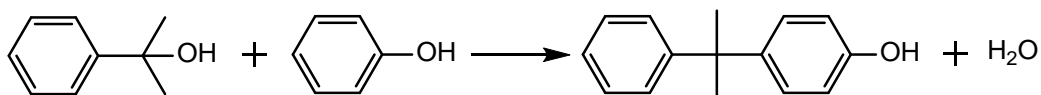


Рисунок 15. Образование **ПКФ** из **ДМФК** и фенола.

Реакция протекает очень быстро даже при минимальной кислотности и относительно низкой температуре 60 °С. Однако присутствие ацетона замедляет эту реакцию по причине снижения эффективной кислотности среды.

ДМФК с фенолом также образуют другой продукт – 2-феноксипропан-2-ил бензол (кумилфениловый эфир, **КФЭ**), причем преобладание эфира наблюдается при проведении реакции в нейтральной среде, а кумилфенолов – в кислотной (рис. 16):

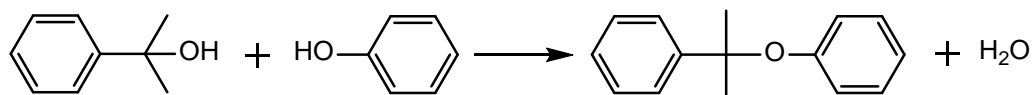


Рисунок 16. Образование **КФЭ**.

Как любой третичный спирт, **ДМФК** легко отщепляет воду в присутствии кислот. При этом образуется еще один побочный продукт – **АМС** (рис. 17):

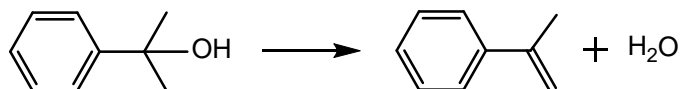


Рисунок 17. Образование **АМС** из **ДМФК**.

АМС дает продукты полимеризации, реакция идет быстрее, чем его конденсация с фенолом. В условиях рассматриваемого процесса образуются преимущественно три изомера димеров **АМС** – циклический 1,1,3-триметил-3-фенилиндан (**Д1**), линейный 2,4-дифенил-4-метилпент-1-ен (димер **АМС** с терминальной двойной связью, **Д2**) и линейный 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен (димер **АМС** с внутренней двойной связью, **Д3**) (рис. 18):

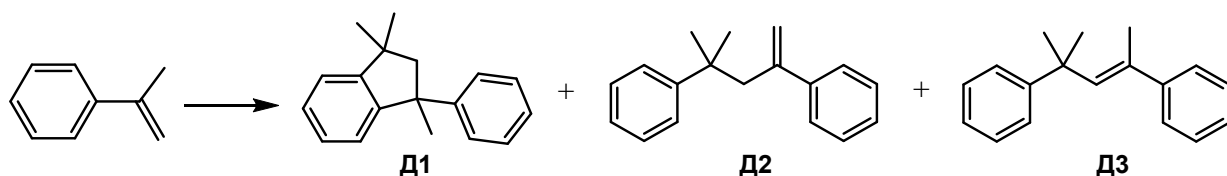


Рисунок 18. Образование димеров **АМС**.

1,1,3-триметил-3-фенилиндан (**Д1**) – является более термодинамически стабильным и по имеющимся литературным данным образуется необратимо, в отличие от линейных димеров [48]. Циклический димер **АМС** нагревали в течение 8 часов при 310 °С. Температура и время были выбраны в диапазоне, который обычно используется для проведения термкрекинга фенольной смолы в промышленных условиях. Оказалось, что вещество при этих условиях не изменяется, продуктов крекинга в надежно детектируемых количествах (более 0,1 %) обнаружено не было.

Также при взаимодействии **ДМФК** и **ГПК** идет образование *бис*(1-метил-1-фенилэтил)пероксида (дикумилпероксида, **ДКПО**) и воды (рис. 19):

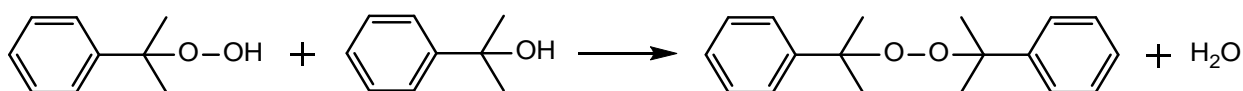


Рисунок 19. Образование **ДКПО**.

Сама стадия разложения **ГПК** на мировых производствах представлена в двух технологических вариантах: одностадийном, который исторически был предложен первым и до сих пор реализован на части производств [4] и двухстадийном.

В первом случае **ГПК** поступает в реактор разложения, где находятся продукты разложения и катализатор – серная кислота. Так как разложение **ГПК** сопровождается значительным тепловым эффектом, излишнее тепло отводится с помощью теплообменников или за счет испарения ацетона, специально для этой цели дополнительно добавляемого в реакционную смесь, температура процесса варьируется в пределах 60–80 °С.

Во втором случае процесс проходит при двух разных температурах реакционной смеси. Вначале идет разложение основной части **ГПК** при сравнительно невысокой температуре 50 °С. Предусмотрено предварительное разбавление реакционной смеси ацетоном перед подачей в реактор и поддержание постоянной концентрации катализатора. На второй стадии идет разложение остаточного **ГПК** при температуре 120–130 °С. Также при этом происходит разложение образовавшегося на 1 стадии **ДКПО** на фенол, ацетон и **АМС** (рис. 20):

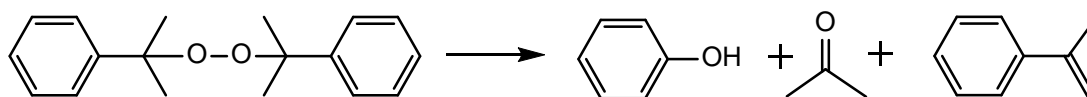


Рисунок 20. Разложение ДКПО на фенол, ацетон и АМС.

В настоящее время более современным и эффективным признано двухстадийное разложение, обеспечивающее минимальный выход фенольной смолы в 35–45 кг на тонну производимого фенола. Снижение отходов обусловлено снижением температуры на несколько градусов на первой стадии, что уменьшает количество побочных продуктов, требующих для своего образования более жестких условий процесса.

После разложения реакционная масса частично нейтрализуется NaOH (до нейтрализации всех кислот, более сильных, чем фенол), и (после сепарации от воды и сульфата натрия в серии из трех реакционных колонн) выделяются продукты – ацетон, АМС, фенол и фенольная смола, содержащая побочные продукты и некоторую часть фенола в составе азеотропной смеси с ацетофеноном [48].

1.3 Алкилирование фенола

Алкилирование фенола широко используется в промышленности основного органического синтеза. Алкилфенолы с достаточно длинными алкильными цепями используются как промежуточные продукты для получения неионогенных ПАВ (поверхностно-активные вещества), различных присадок к маслам, вспомогательных веществ в полимерной химии, пестицидов, фунгицидов, экстрагентов и др.

Алкилирование фенола в присутствии кислого катализатора – это основной способ введения в фенольное кольцо алкил-, циклоалкил- и арилалкильных остатков. Алкилирующими агентами могут быть спирты, карбонильные производные, алкилгалогениды, ненасыщенные соединения и другие классы органических веществ. В качестве катализаторов применяют серную кислоту, безводный AlCl_3 , трехфтористый бор, фосфорную кислоту, хлорокись фосфора, смешанные катализаторы на основе Al_2O_3 , активированные кислотой, и катионообменные смолы в Н-форме. Реакции проходят при температурах от 20 до 180 °С. В ходе реакций

образуются смеси продуктов различной степени алкилирования, в которых преобладают *пара*- и *орто*-замещенные соединения. Соотношение *пара*- и *орто*-алкилфенолов зависит от условий реакции. Так, при высоких температурах может образовываться до 70% *орто*-замещенных фенолов.

Реакции алкилирования обычно обратимы: диалкилфенолы, например, могут взаимодействовать с незамещенным фенолом, образуя моноалкилированные соединения.

Самыми распространенными алкилирующими агентами в промышленном масштабе являются олефины.

1.3.1 Механизм алкилирования фенола

Алкилирование фенола (как и других ароматических соединений) протекает по механизму **S_EAr** (ароматическое электрофильное замещение) [49]. В качестве электрофила выступает алкильный катион, образующийся в условиях реакции из алкилирующего агента (например, алкена) под действием кислотного катализатора. В ходе реакции образуется промежуточный положительно заряженный интермедиат – σ -комплекс. Далее при алкилировании других ароматических соединений идет быстрое отщепление протона от указанного комплекса, с образованием продукта реакции, однако в случае с алкилированием фенола ситуация иная – для подобных σ -комплексов характерна высокая подвижность протона гидроксильной группы, который и отрывается, способствуя образованию нейтрального алкилциклогексадиенона, который, в свою очередь, претерпевает перегруппировку в соответствующий алкилфенол (рис. 21) [50]:

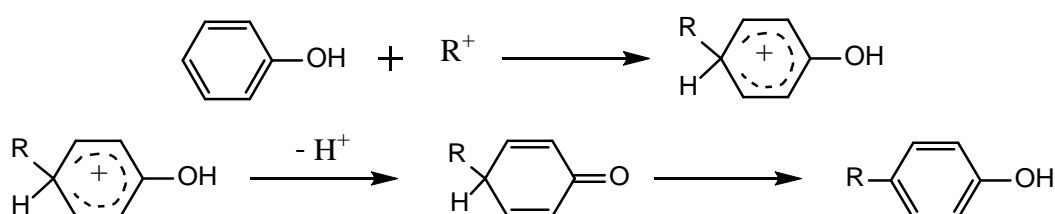


Рисунок 21. Механизм алкилирования фенола карбкатионом.

Промежуточное образование алкилциклогексадиенона считается отличительной чертой механизма алкилирования фенола и других реакций электрофильного замещения в фенолах.

Как правило, лимитирующей стадией процесса алкилирования фенола является образование карбкатиона, соответственно, реакционная способность олефинов при реакциях такого типа определяется их склонностью к образованию карбкатиона – удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию. Образование алкилциклогексадиенона идет синхронно с электрофильной атакой фенола карбкатионом, а если синхронность нарушена – образуются алкилфениловые эфиры, которые под действием кислот легко изомеризуются в алкилфенолы.

Гидроксигруппа фенолов в особенности активирует 2- и 4-положения, поэтому основными продуктами алкилирования фенолов выступают *орто*- и *пара*-продукты при почти полном отсутствии *мета*-производных с частичным образованием ди- и три-алкилпроизводных. Все эти процессы равновесны, поэтому в условиях избытка фенола количество продуктов полиалкилирования невелико. Одновременно с алкилированием идет катализируемая кислотами изомеризация *орто*-изомера в *пара*-изомер, который является более термодинамически стабильным, особенно для разветвленных алкилов. Поэтому при повышении концентрации или эффективности катализатора и температуры проведения реакции его содержание может возрасти от 60–80 до 95 и более % в связи с изомеризацией *орто*-изомера [51].

орто-Изомер, согласно [52] образуется преимущественно из простых алкилфениловых эфиров в кислой среде по следующей схеме (рис. 22):

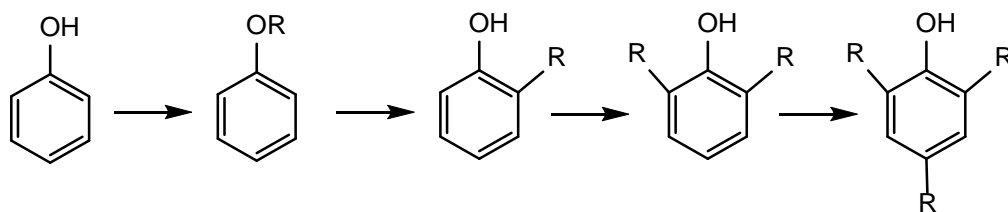


Рисунок 22. Образование алкил- и полиалкилфенолов из алкилфениловых эфиров.

1.3.2 Алкилирование фенола олефинами

В общем виде реакцию алкилирования фенола олефинами можно представить как гомогенно-катализируемую, которая протекает по следующему кинетическому уравнению (формула 1):

$$V = k \cdot [H^+] \cdot [\text{олефин}] \cdot [ArOH] \quad (1)$$

В промышленности для получения алкилфенолов используют дешевые протонные кислоты (серная, соляная, фосфорная [53]), среди которых серная кислота является наиболее активной и доступной. Так в [54, 55] рассматривается алкилирование фенола изобутиленом в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Однако наряду с основным процессом алкилирования происходит сульфирование фенола и сульфатирование олефина, поэтому иногда в качестве катализатора используют более мягкий катализатор, не вызывающий этих побочных реакций – толуолсульфокислоту [56].

Несмотря на то, что температура проведения алкилирования при использовании протонных кислот невелика – 50–120 °С, существует проблема отмывки продукта от гомогенного катализатора и загрязнение сточных вод, в связи с чем предпочитают использовать гетерогенные катализаторы – катионообменные смолы типа КУ-2 (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом, нерастворим в воде) [57, 58], Indion 140, Amberlyst 36, Amberlyst 18 [59], широко применимый катализатор Amberlyst-15 [60–62]. Из моноалкилфенолов наибольший интерес представляет *n-трет*-бутилфенол, получаемый из фенола и изобутилена. При добавлении его к фенолу, подвергнутому поликонденсации с формальдегидом, получают маслорастворимые полимеры, применяемые как пленкообразующие в лакокрасочной промышленности. Также используются различного вида катализаторы на основе цеолитов [63, 64] для которых не стоит проблемы отделения катализатора от реакционной массы. Стоит отметить, что скорость алкилирования при этом по сравнению с процессами, использующим в качестве катализатора серную кислоту, оказывается ниже.

Доступность протонных кислот остается привлекательным фактором, поэтому публикуются патенты с применением усовершенствованных катализаторов проведения высокоселективного процесса алкилирования фенола, как например [65], в котором авторы предлагают использование фосфорной кислоты на носителе в виде оксида циркония с возможностью регенерации катализатора. Также интерес представляет использование составного кислотного катализатора [66] на основе оксидов вольфрама и циркония.

Рассмотрение гомогенного и гетерогенного катализаторов в отношении одного алкилирующего агента тоже было рассмотрено в ряду работ [56, 67], подтверждается факт использования повышенной температуры и увеличения времени реакции при использовании гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными.

1.3.3 Алкилирование фенола спиртами

Алкилирование фенолов спиртами применяют сравнительно редко (за исключением метанола, для которого нет соответствующего олефина), и ведут процесс в присутствии сильных протонных кислот (серная и фосфорная кислоты), а также хлорида алюминия, алюмосиликата и др. Реакционная способность спиртов увеличивается при переходе от первичных к третичным, алкилирование может проводиться в жидкой [68, 69] и в паровой [70] фазах в условиях кислотного катализа. В качестве катализаторов предпочитают использовать серную, фтористоводородную, фосфорную кислоты или катиониты КУ-2, Даукс и другие катионообменные смолы.

Существует патент, описывающий алкилирование фенола терпеновыми циклическими спиртами для получения терпенофенолов, использующихся в качестве антиоксидантов в различных областях промышленности [71].

1.4 Синтез ПКФ в промышленности

ПКФ можно получить алкилированием фенола в потоке, содержащем *альфа*-метилстирол (**АМС**), путем его пропускания через реактор с фенолом и неподвижным слоем катализатора из таких ионообменных смол, как Wofatit KPS (гель), Amberlyst 15, WofatitOK-80 [72] последний из них является наиболее активным. Селективность

процесса составляет 90–92 %, независимо от связующего вещества. Чистота продукта обеспечивается на уровне, по крайней мере, 85 %. В типичном процессе алкилирования используется поток, состоящий из 40 % АМС и 60 % ИПБ. На одну тонну ПКФ расходуется 1,6 тонны такого сырья плюс 0,5 тонны фенола.

Исследование алкилирования фенола АМС в присутствии нескольких катализаторов [25] обнаружило многостадийность процесса, включающего несколько параллельных реакций, которые авторы статьи описывают следующей схемой (рис. 23):

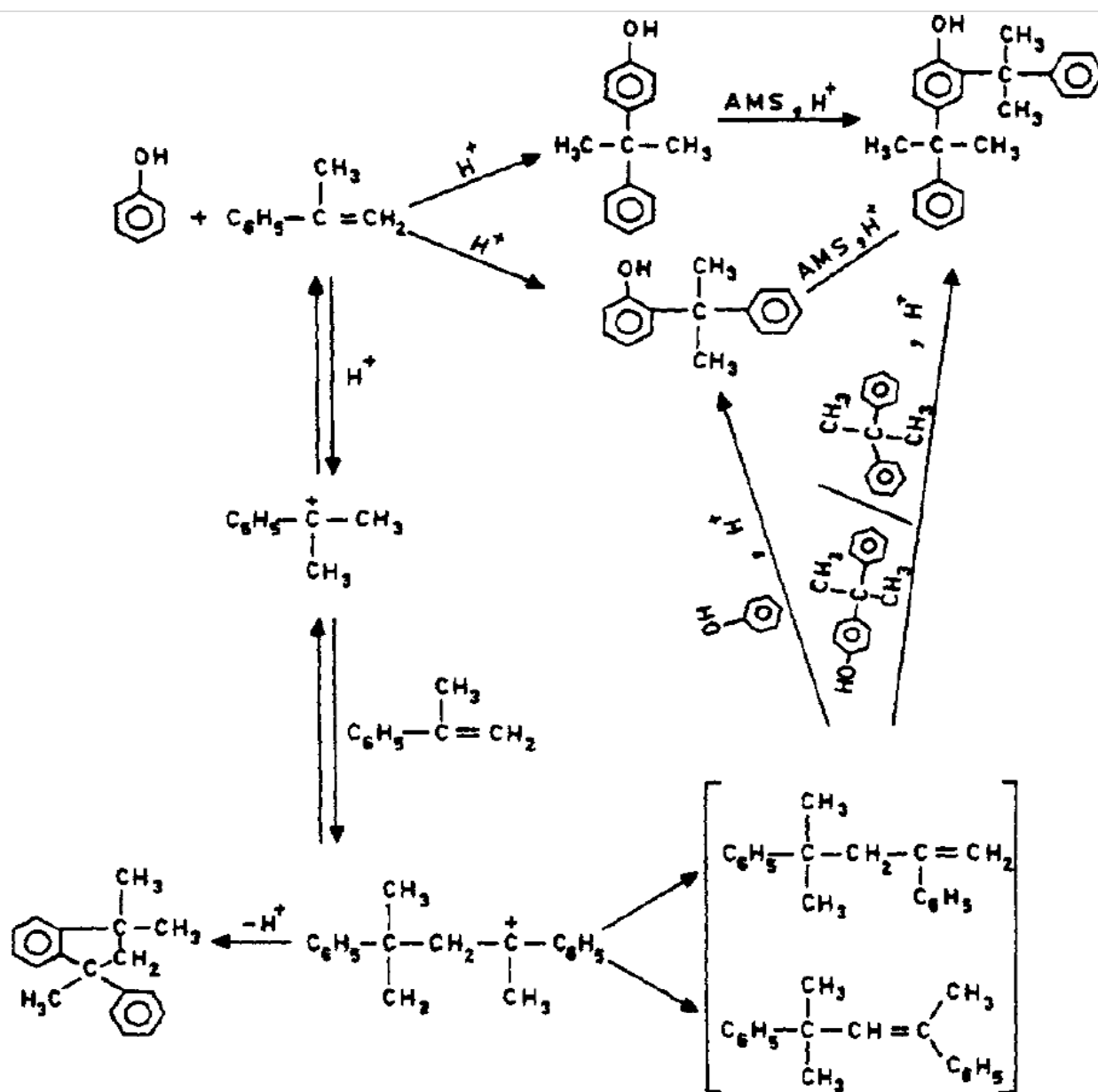


Рисунок 23. Схема реакций при алкилировании фенола АМС.

Процесс был исследован в реакторе, оборудованном турбинной мешалкой при 60–100 °С, мольном отношении фенол/АМС 3:1 в присутствии ИПБ, как разбавителя. Эти условия обеспечивают практически полное превращение АМС в течение 20 минут. За это время концентрация линейных димеров АМС проходит через максимум, происходит повышение концентраций кумилфенолов и циклического димера АМС (рис. 24). Профиль концентрации указывает на то, что линейные димеры АМС являются промежуточными соединениями в процессе образования кумилфенолов.

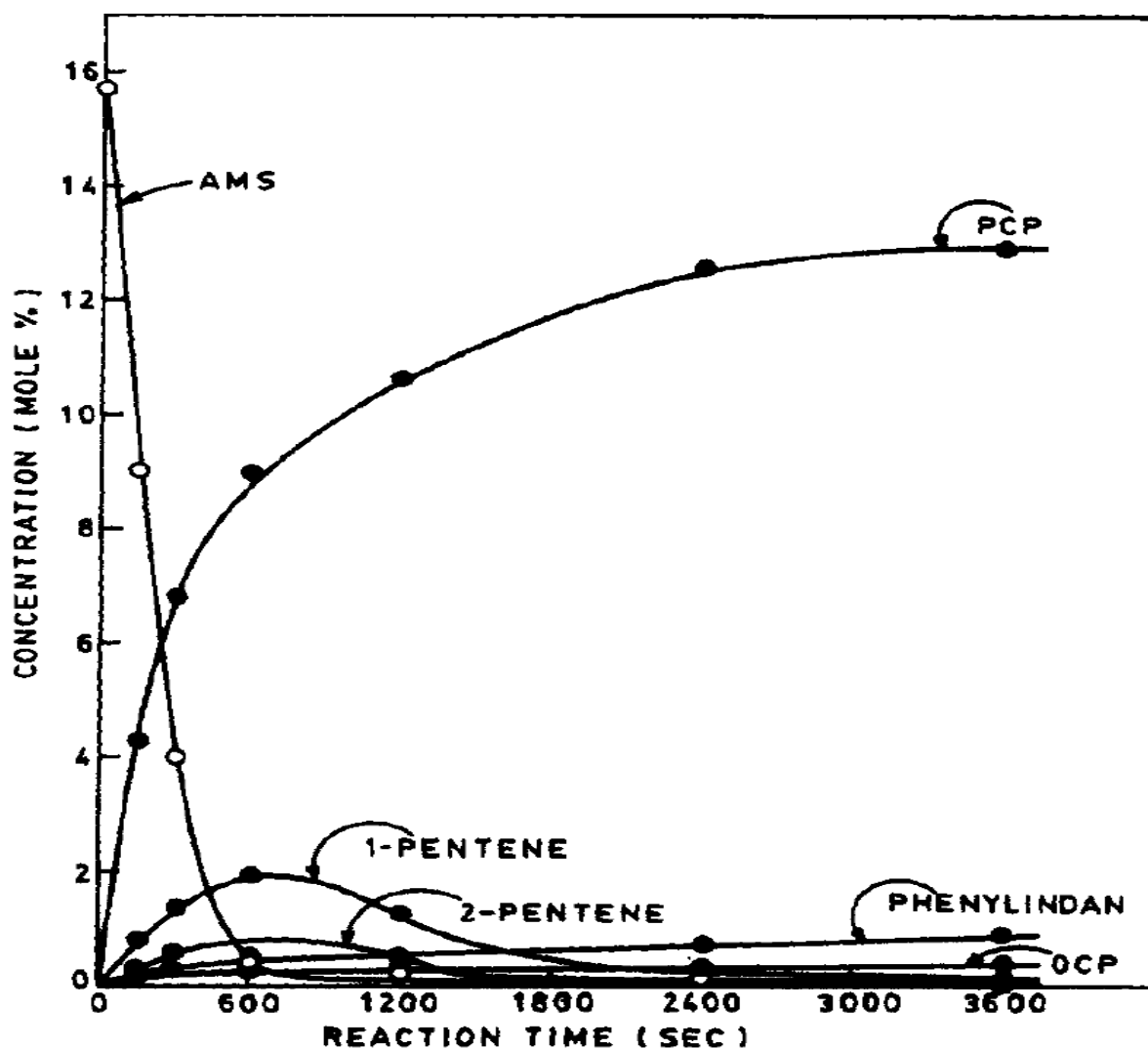


Рис. 24. Профили концентраций компонентов реакционной смеси при алкилировании фенола АМС.

Предпочтительным катализатором, по мнению авторов [25], являются Amberlyst 15, обеспечивающий лучшее качество **ПКФ** с примесью не более 2 % 2-(2-фенилпропан-2-ил)фенола (*орто*-кумилфенола, **ОКФ**) и практически не содержащего дикумилфенола. Реакцию следует проводить при мольном отношении фенол/АМС 3:1, температуре 60–70 °С, с использованием **ИПБ** в качестве разбавителя, подавляющего димеризацию АМС.

Чистый **ПКФ**, содержащий > 98 % целевого продукта, можно выделить вакуумной дистилляцией при давлении менее 20 мм рт. ст. [25]. Еще более чистый **ПКФ** (99,2 %) можно получить кристаллизацией из гептана, где выше растворимость **ОКФ**.

Производство **ПКФ** как целевого продукта описано в ряде патентов, где применяются различные кислые катализаторы, а в процессе используется различное оборудование. Примеры этого подхода приведены ниже.

В патенте [73] описан процесс алкилирования фенола АМС с целью получения **ПКФ** в жидкой фазе в реакторе с мешалкой, перемешивающей реагенты и суспендированные ионообменные смолы (Lewatit SPS 118 Н, Amberlyst 15, и т.д., 5–15 масс. %) в течение 10–120 минут (предпочтительно 30–60 мин.) при 90–110 °С. Мольное отношение фенол/АМС должно быть не менее 1,0 (предпочтительно 2,5–3,5).

В этом процессе также применяются другие катализаторы. Сульфированный оксид циркония является эффективным катализатором для синтеза **ПКФ** [74]. Процесс проводится в реакторе вытеснения при 80–110 °С и объемной скорости 1,0–3,0 ч⁻¹, что обеспечивает практически полное превращение АМС. Состав продукта реактора: **ИПБ** 46,13 %, АМС 0,04 %, фенол 34,6 %, **ПКФ** 17,17 %, **ОКФ** 1,10 %, димеры АМС 0,5 %.

Еще одним источником АМС для синтеза **ПКФ** являются димеры АМС, как уже отмечено выше в других опубликованных статьях.

ПКФ можно получить нагреванием фенола и димера АМС в присутствии 0,5–1,5 % концентрированной серной кислоты при 110–140 °С в соответствии с патентом [75]. Предпочтительными условиями являются: концентрация серной кислоты 1 %, температура 110 °С, отношение фенол/димер АМС, по крайней мере, 2. Более

высокие значения отношения 4 и 8 не дают значительных преимуществ. Выход **ПКФ** 80–90 % в расчете на потребленный фенол.

Аналогичный процесс описан в японском патенте [76]. Фенол смешивают с ненасыщенным димером **АМС** (полученным, например, по реакции **АМС** с водным раствором *пара*-толуолсульфоновой кислоты), при массовом отношении 0,1–4 (предпочтительно 0,6–2), добавляется катализатор (алюмосиликат, активная или кислая глина, ионообменные смолы, предпочтительно *пара*-толуолсульфоновая кислота) в количестве 0,01–10 масс. % (предпочтительно 0,05–2 %). Реакция проводится при 50–250 °С (предпочтительно 80–130 °С) в течение 0,5–25 часов (предпочтительно 2–10 часов). Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют основанием, таким как карбонат калия и очищают дистилляцией при пониженном давлении.

Из всего вышеизложенного следует, что **ПКФ** как целевой продукт в промышленности производится в основном из **АМС** и фенола, в процессе могут присутствовать **ИПБ** в качестве растворителя и линейные димеры **АМС**, как исходные алкилирующие агенты. Процесс получения **ПКФ** является кислотнокатализируемым, с использованием протонных кислот, в частности серной кислоты, в количестве, сравнимом с количеством, используемым на стадии разложения **ГПК** в кумольном процессе. Используемые в процессах температуры также оказались примерно одного диапазона. Соответственно, условия стадии разложения **ГПК** схожи с условиями направленного синтеза **ПКФ**, что подтверждает возможность образования **ПКФ** в кумольном процессе как минимум из трех побочных продуктов кумольного процесса, а именно **АМС**, **Д2** и **Д3**.

2 Постановка задачи

ПКФ, как указано выше, является ценным продуктом нефтехимического синтеза, который находит широкое применение в различных областях химической технологии. **ПКФ** в настоящее время востребован на рынке и производится на отдельной установке из фенола и **АМС**. С другой стороны, исходя из литературного обзора очевидно, что в промышленном процессе совместного получения фенола и ацетона **ПКФ** образуется в незначительном количестве, одновременно с **АМС**, димерами **АМС** и **ДМФК** и другими побочными продуктами. Его выделение возможно из фенольной смолы, в которой собираются практически все побочные продукты производства фенола и ацетона, но затруднено по причине относительно низкого содержания, хотя в реакционной смеси разложения **ГПК** присутствуют все компоненты, необходимые для алкилирования фенола: **АМС** (олефин) и **ДМФК** (третичный спирт), а также катализатор – серная кислота. Таким образом, существующая каталитическая система отвечает требованиям проведения реакции алкилирования, что создает предпосылки для возможного совмещения процессов производства фенола, ацетона и **ПКФ**.

Согласно литературным данным, побочные продукты производства фенола и ацетона (**АМС**, **ДМФК**, димеры **АМС**, **ДКПО**) могут переходить в **ПКФ** в условиях процесса при взаимодействии с фенолом, находящемся в системе в избытке. Для разработки технологии совместного производства фенола, ацетона и **ПКФ** необходимо определить закономерности алкилирования фенола с участием перечисленных веществ в качестве алкилирующих агентов.

Поэтому *целью* данной работы стало изучение закономерностей реакций (2-фенил)пропилирования фенола с использованием различных (2-фенил)пропилирующих агентов и подбор условий проведения процесса получения фенола и ацетона с повышенным выходом **ПКФ**.

Для достижения цели был поставлен ряд *задач*:

1. Изучение реакции алкилирования фенола **АМС**;
2. Изучение реакции алкилирования фенола димерами **АМС**;
3. Изучение реакции алкилирования фенола **ДМФК**;
4. Изучение реакции алкилирования фенола **ДКПО**;

5. Оценка относительных скоростей реакций алкилирования фенола различными агентами в условиях стадии разложения **ГПК** и параллельных процессов, приводящих к образованию побочных продуктов;
6. Определение стабильности **ПКФ** и прочих побочных продуктов промышленного процесса получения фенола и ацетона в диапазоне условий, представляющих практический интерес.

3 Обсуждение результатов

3.1 Определение оптимальных параметров кислотности среды на стадии разложения ГПК

Было изучено влияние кислотности среды на образование **ПКФ** на стадии разложения **ГПК**. Эксперименты проводили на модельной установке, полностью повторяющей заводской узел разложения **ГПК**. Лабораторная установка для исследования процесса разложения **ГПК** на фенол и ацетон спроектирована и изготовлена таким образом, чтобы моделировать действующее двухстадийное промышленное оборудование.

Схема лабораторной установки для разложения **ГПК** изображена на рис. 25.

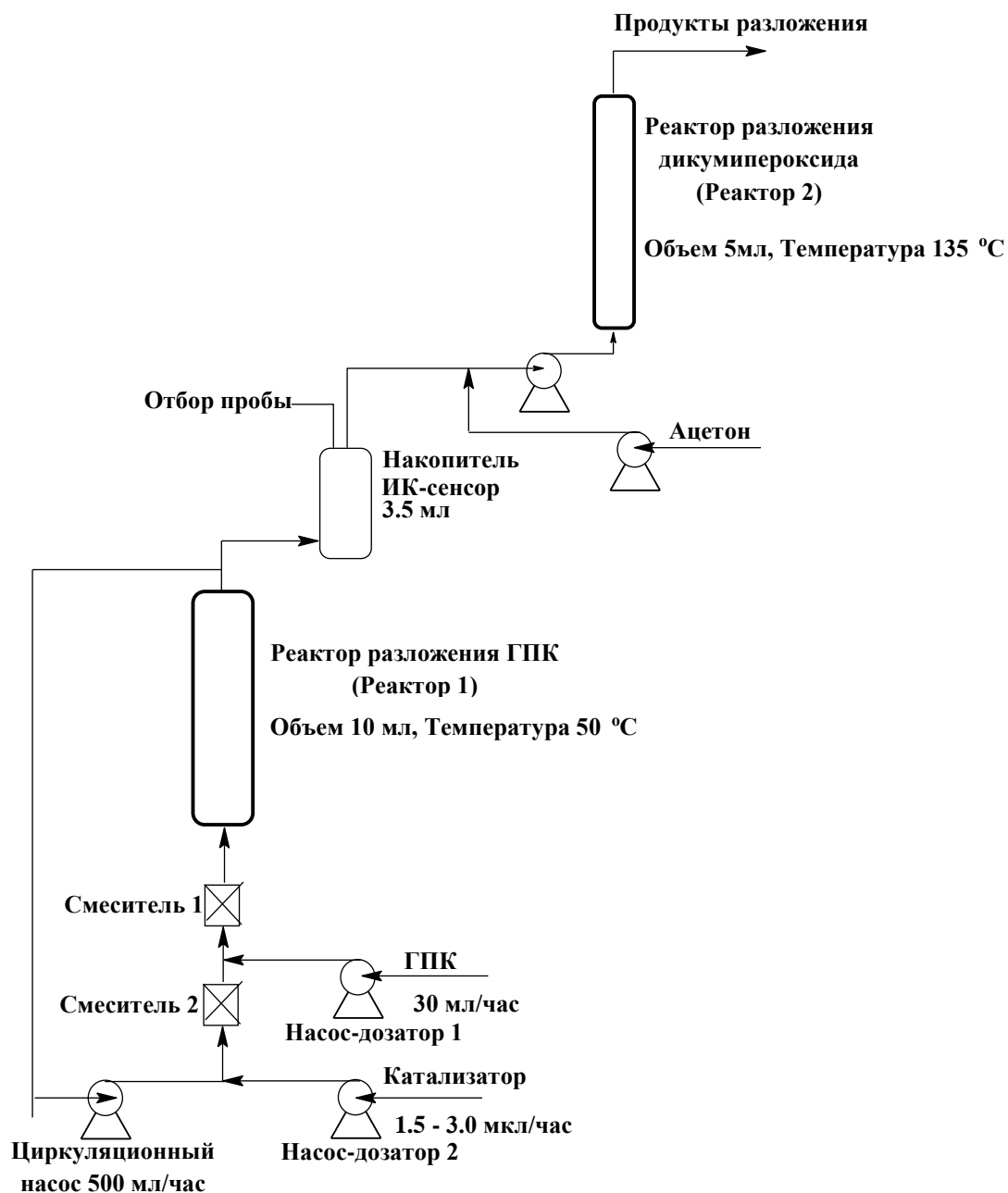


Рисунок 25. Схема модельной установки разложения ГПК.

Состав сырьевой смеси был подобран аналогично составу смеси, подаваемому на узел разложения в промышленности, варьировались концентрации катализатора (серной кислоты), воды, добавляемой в процесс на некоторых заводах, и наличие ацетона, подаваемого на вторую стадию разложения. Параметры изменялись для наблюдения итогового количества образованного ПКФ после стадии разложения.

Разложение **ГПК** происходит в двух последовательных реакторах. В Реакторе 1, объемом 10 мл, происходит кислотно-катализируемое разложение основной части **ГПК** на фенол и ацетон при температуре 50 °С, и синтез **ДКПО**, взаимодействием **ГПК** с **ДМФК** (примесь в **ГПК** после стадии окисления). В Реакторе 2, объемом 5 мл, происходит разложение остаточного **ГПК** и разложение **ДКПО** на фенол, альфа-метилстирол и ацетон при температуре 135 °С.

Сырье, представляющее собой 82 %-ый раствор **ГПК** в **ИПБ**, подавали с помощью Насоса-дозатора 1 со скоростью 30 мл/час перед Смесителем 1, в котором происходит его смешение с циркулирующей реакционной массой с целью недопущения высокой концентрации **ГПК** и контроля течения процесса. Катализатор подают шприцевым Насосом-дозатором 2 и перед Смесителем 2, в котором происходит его смешивание с реакционной массой, подаваемой с выхода на вход реактора при помощи Циркуляционного насоса. В первом реакторе происходит разложение **ГПК** в среде продуктов реакции (фенол, ацетон, кумол, побочные продукты). Концентрация **ГПК** на входе в первый реактор составляет около 5 %. На выходе из реактора разложения концентрация **ГПК** поддерживается около 1 % с помощью дозирования кислотного катализатора, для того чтобы большая часть **ДМФК** успела прореагировать с **ГПК** с образованием **ДКПО** в первом реакторе. Перед тем как реакционная смесь попадет во второй реактор, ее разбавляют ацетоном, она проходит через Накопитель, из которого ее подают насосом в реактор второй стадии, который нагревают до температуры, обеспечивающей практически полное разложение **ДКПО**.

Реакционную смесь анализировали методом БИК-спектроскопии непосредственно в Накопителе 1 раз в минуту. Полученные данные использовали для постоянного контроля концентрации **ГПК** в реакционной смеси, чтобы избежать слишком высоких ее значений. БИК-сенсор представляет собой стандартную кювету с длиной оптического пути 10 мм, через которую проходит реакционная смесь после первой стадии. Спектры регистрировали спектрофотометром ближнего ИК-диапазона Guided-Wave Model 412 lab XNIR. Анализ ведется в диапазоне 1050–2100 нм. Калибровка была проведена по спектрам, полученным на данной установке, и по данным ГЖХ-анализа образцов, отобранных одновременно со съемкой спектров.

Пробы для ГЖХ-анализа отбирали при помощи шприца из Накопителя и после второго реактора разложения **ДКПО**. Пробы отбирали дважды, после трех и четырех часов после начала эксперимента соответственно. Полученные пробы (около 1 мл каждая) немедленно помещали в сосуды с 20 мг NaHCO_3 для нейтрализации кислоты.

После разложения образуется некоторое количество **ПКФ**, **АМС** и димеры **АМС**. В таблице 1 приведены сравнительные результаты экспериментов по разложению **ГПК**.

Таблица 1. Образование ПКФ в разных условиях проведения процесса разложения ГПК.

Опыт	H_2SO_4 , м. д.	Вода доб. масс. %	АМС, масс. %	Д1,Д2,Д3, масс. %	ПКФ, масс. %
1	50	–	3,44	0,398	0,700
2	70	0,3	3,43	0,376	0,624
3	85	0,6	3,18	0,553	0,918
4	100	0,6	3,45	0,590	0,935
5	150	0,6	3,27	0,463	0,681
6	170	0,6	3,47	0,533	0,784
7	250	0,6	3,17	0,600	0,861
8	300	1,1	3,15	0,573	0,829

Исходя из полученных предварительных результатов для проведения экспериментов по установлению закономерностей реакций алкилирования была выбрана система с 100 м.д. кислоты, качестве растворителя использовалась смесь, соответствующая реакционной смеси технического процесса:

- 76 масс. % фенола
- 14 масс. % **ИПБ**
- 10 масс. % ацетона

К указанной системе добавлялся алкилирующий агент в количестве 5 масс. %. Выбранные условия проведения экспериментов по алкилированию фенола легли в основу методики 1.

3.2 Закономерности алкилирования фенола различными алкилирующими агентами

3.2.1 Закономерности алкилирования фенола АМС

С учетом вышеизложенных условий был проведен ряд экспериментов по алкилированию фенола АМС в соответствии с методикой 1.

При постоянных концентрации катализатора и состава исследуемой реакционной системы было изучено влияние температуры на итоговый состав реакционной смеси и выход ПКФ при алкилировании фенола АМС. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола АМС (методика 1 в экспериментальной части)^a.

Т, °С	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС
25	41	1,4	2,7	39	15	0,4
35	53	1,9	4,2	24	16	0,3
45	63	2,2	5,5	11	18	0,3
55	68	2,4	6	5,6	17	0
65	77	2,5	7	2,6	13	0

^a Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения температуры. При указанных температурах АМС за 1,5 часа практически полностью исчезает из реакционной смеси, переходя в ПКФ, ОКФ, Д1, Д2 и Д3, причем при увеличении температуры скорость расходования АМС растет. С повышением температуры концентрация целевого ПКФ возрастает, аналогичная зависимость прослеживается и для ОКФ, причем отношение концентраций ПКФ к ОКФ варьируется в пределах 28–30. Концентрация Д1 с ростом температуры монотонно увеличивается, концентрации Д2 и Д3 изменяются не так однозначно.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 26, 27, иллюстрирующих опыты по методике 1 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$):

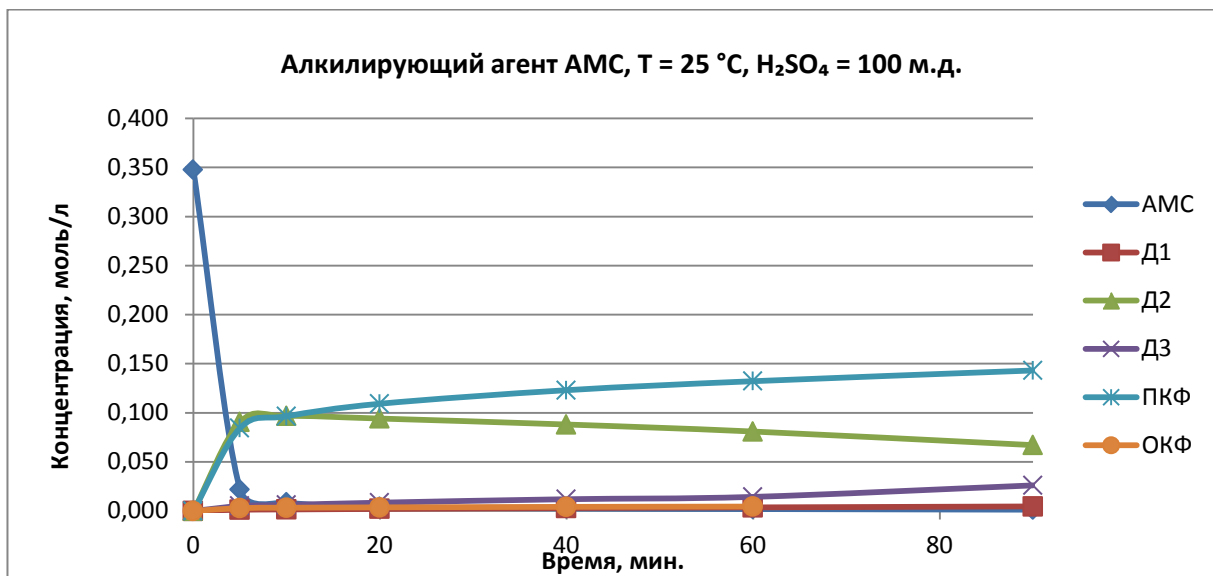


Рисунок 26. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 1, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

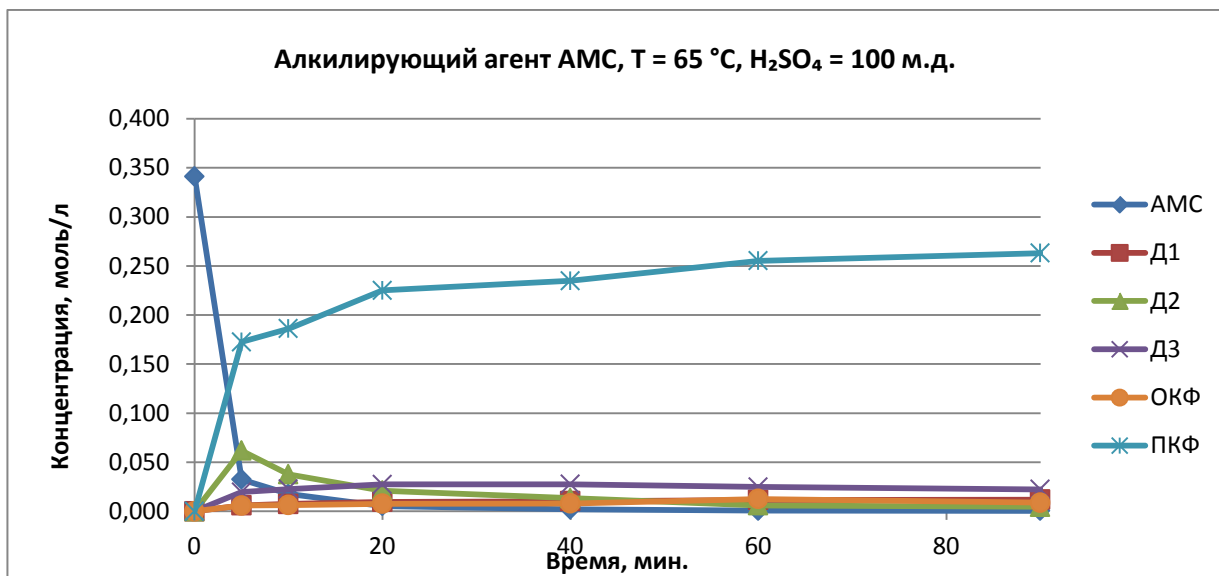


Рисунок 27. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 1, $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$)

На представленных графиках при температурах 25 и 65 °С прослеживается профиль концентраций Д2 и Д3. Концентрации Д2 и Д3 возрастают, а затем, после практически полного исчезновения АМС из системы, Д2 начинает расходоваться на ПКФ, Д3 и Д1 (их концентрации продолжают возрастать), становясь новым алкилирующим агентом системы. При изучении профиля концентрации Д3 при 65 °С становится заметно, что после практически полного исчезновения Д2 из системы Д3 начинает расходоваться на ПКФ и Д1.

Таким образом, Д2 и Д3 определенно являются промежуточными продуктами реакционной системы, концентрации которых проходят через максимум.

Основываясь на данных из литературного обзора и экспериментальных данных, полученных на модельной установке, был проведен аналогичный ряд опытов в системе с добавлением воды по методике 2 в области температур от 45 до 85 °С.

При постоянных концентрации катализатора и состава исследуемой реакционной системы было изучено влияние температуры на итоговый состав реакционной смеси и выход ПКФ при алкилировании фенола АМС. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола АМС (методика 2 в экспериментальной части)^а.

Т, °С	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС
45	38	2,3	0,6	51	5,8	1,7
55	45	2,7	1,3	39	11	0,7
65	54	3,2	2,3	21	19	0,5
75	61	3,8	3,3	10	21	0,4
85	70	4,3	3,9	4,5	17	0,3

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения температуры. При указанных температурах АМС за 1,5 часа практически полностью исчезает из реакционной смеси, однако это происходит медленнее, чем в опытах без добавления

воды при идентичных температурах (45–65 °С, см. таблица 2), переходя в **ПКФ**, **ОКФ**, **Д1**, **Д2** и **Д3**. С повышением температуры концентрация целевого **ПКФ** возрастает, медленнее, чем в опытах без добавления воды при идентичных температурах (45–65 °С, см. таблица 2) аналогичная зависимость прослеживается и для **ОКФ**, отношение концентраций **ПКФ** к **ОКФ** варьируется в пределах 16–17, что практически в 2 раза меньше, чем в опытах без добавления воды. Отсюда следует, что при добавлении воды снижается количество целевого **ПКФ** за счет большего образования **ОКФ**. Концентрация **Д1** с ростом температуры монотонно увеличивается, причем при наличии воды в системе количество образующегося циклического димера значительно ниже (даже при более высоких температурах 75 и 85 °С).

Таким образом, вода в реакционной системе влияет на скорость алкилирования фенола (меньше образуется **ПКФ**) и скорость циклизации линейных димеров (меньше образуется **Д1**)

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 28, 29, иллюстрирующих опыты по методике 2 ($T = 45\text{ °C}$, $T = 85\text{ °C}$):

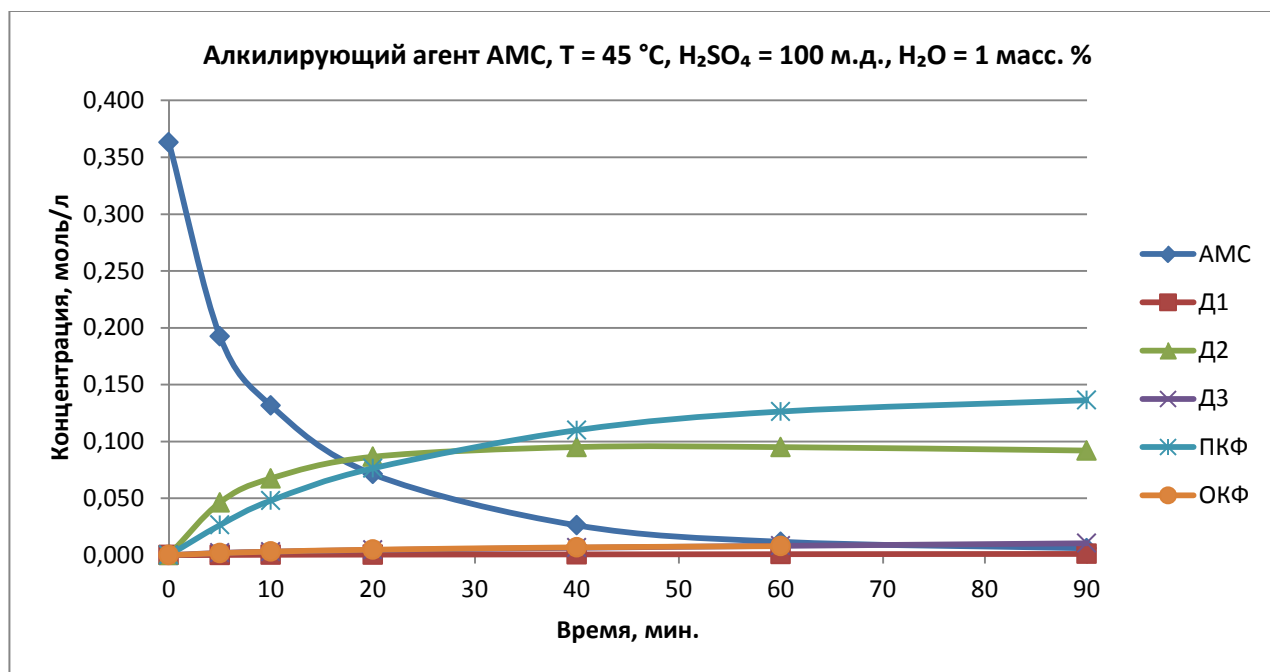


Рисунок 28. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 2, $T = 45\text{ °C}$).

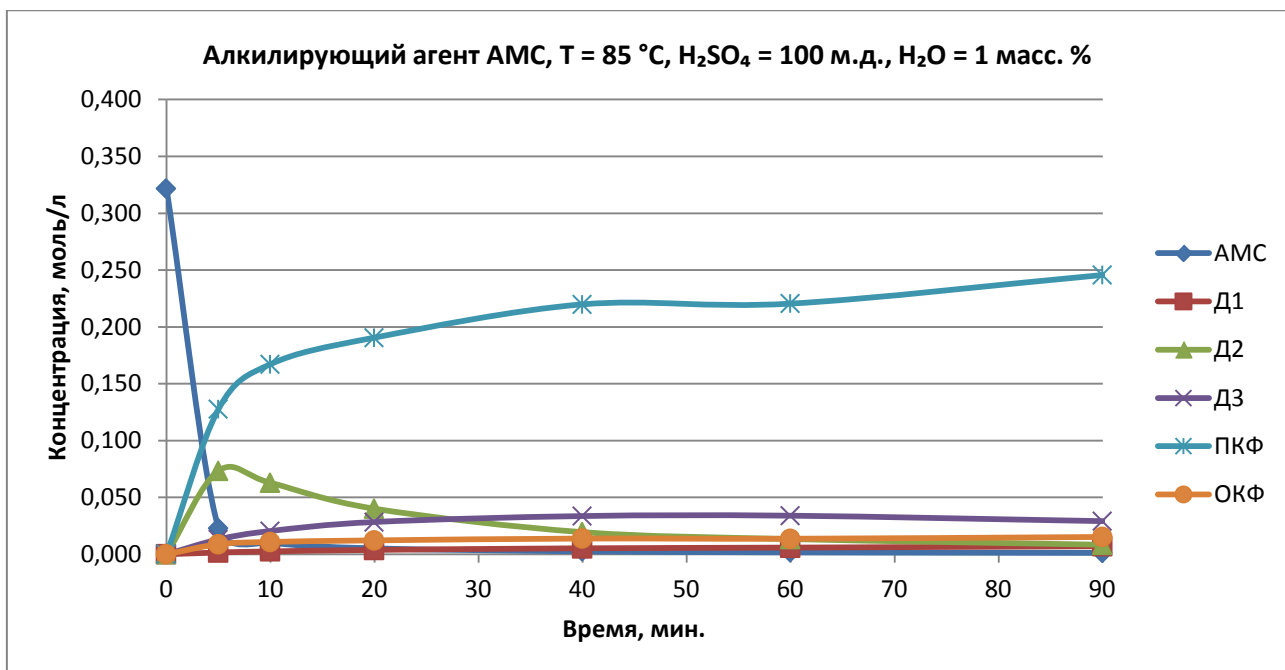


Рисунок 29. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (**методика 2**, $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На представленных графиках при температурах 45 и 85 °С прослеживается профиль концентраций Д2 и Д3. Их поведение аналогично опытам без добавления воды. Однако при 45 °С заметно, что образование Д2 из АМС происходит быстрее, чем образование ПКФ, следовательно наличие воды на скорость реакции димеризации АМС влияет не так сильно, как на скорость алкилирования фенола в рассматриваемой системе. Также при 45 °С значительно лучше прослеживается кривая расходования АМС за счет замедления скоростей реакций, в которых он участвует.

По **методике 3** был проведен опыт с использованием 2,5 раза большего количества катализатора, чем в опытах по **методике 2**. Скорости проходящих процессов увеличились с увеличением концентрации кислоты. Значит эффект замедления реакции алкилирования в присутствии воды может быть компенсирован увеличением кислотности системы.

В таблице 4 приведены экспериментальные данные вышеописанного опыта.

Таблица 4. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола АМС (методика 3 в экспериментальной части)^а.

T, °C	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС
75	69	4,7	3,6	5,2	17	0,2

^а Время реакции: 1,5 часа.

Табличные данные сходны с данными опыта при 85 °С (методика 2).
Отношение концентраций **ПКФ** и **ОКФ** составляет 15.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 30, иллюстрирующем опыт по методике 3 (T = 75 °C):

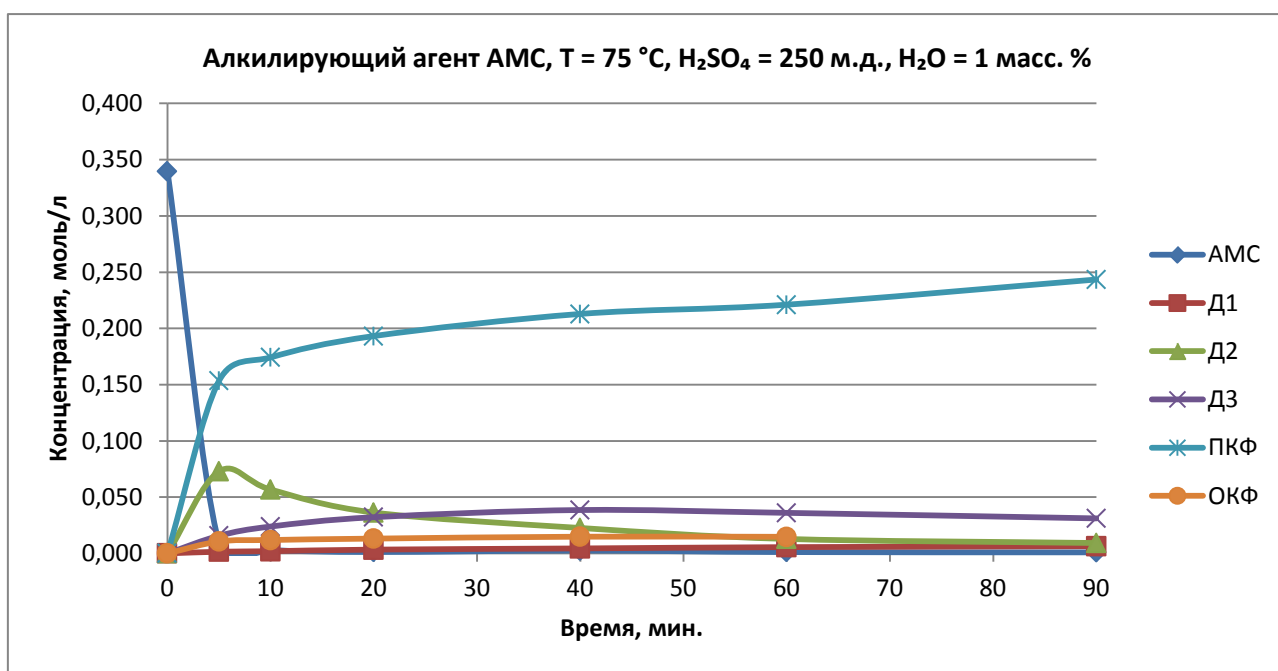


Рисунок 30. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 3, T = 75 °C).

Наблюдаемые зависимости схожи с зависимостями для опыта при 85 °C (методика 2).

При учете фактов распада **ГПК** на фенол и ацетон в эквимольном соотношении и дальнейшей отгонки ацетона в процессе, были проведены 4 опыта по методикам 4–7 соответственно.

При проведении опыта по **методике 4** было отмечено медленное снижение концентрации **АМС**, что позволяет хорошо проследить функцию расходования алкилирующего агента. При использовании $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрации серной кислоты в 100 м.д. в среде эквимольной смеси фенол-ацетон реакция алкилирования проходит значительно медленнее, чем в случае аналогичных условий температуры и кислотности, и более низком содержании ацетона (**по методике 1**), что позволяет сделать вывод о замедлении реакции алкилирования фенола **АМС** в присутствии большого количества ацетона. Также было отмечено появление **КФЭ** в системе с большим содержанием ацетона.

Проведение опытов по **методикам 5–7** (температура также $45\text{ }^{\circ}\text{C}$) показало постепенное ускорение реакции алкилирования, в связи с уменьшением количества ацетона в системе, что для наглядности представлено в таблице 5.

В таблице 5 приведены данные в системах с разным мольным отношением фенол-ацетон (**Ф:А**).

Таблица 5. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола АМС (методики 4, 5, 6, 7 в экспериментальной части)^а.

Ф:А	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС	КФЭ
1:1	8,9	1	0	27	1,1	61	0,5
2:1	37	2,2	0,5	53	5,3	1,7	0,2
4:1	47	2,3	2,4	30	18	0,2	0
8:1	65	2,4	5,3	6,1	21	0	0

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются прямые зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения соотношения фенол-ацетон. При эквимольном отношении **АМС** расходуется менее чем наполовину, переходя в **ПКФ**, **ОКФ**, **Д1**, **Д2**, **Д3**, а также в **КФЭ**. Интересно отметить, что **КФЭ** после 1,5 часов эксперимента обнаружен только при большом количестве ацетона в системе, при соотношении фенол-ацетон 1:1 и 2:1 соответственно. С понижением концентрации ацетона в системе концентрация

целевого **ПКФ** возрастает, аналогичная зависимость прослеживается и для **ОКФ**, отношение концентраций **ПКФ** к **ОКФ** варьируется в диапазоне 9–27. Концентрация **Д1** понижением количества ацетона увеличивается, причем в случаях с отношением 1:1 и 2:1 концентрация циклического димера чрезвычайно мала.

Повышение концентрации ацетона в реакционной системе влияет на скорость алкилирования фенола (меньше образуется **ПКФ**) и скорость циклизации линейных димеров (меньше образуется **Д1**).

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 31–34, иллюстрирующих опыты по методикам 4–7 ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$):

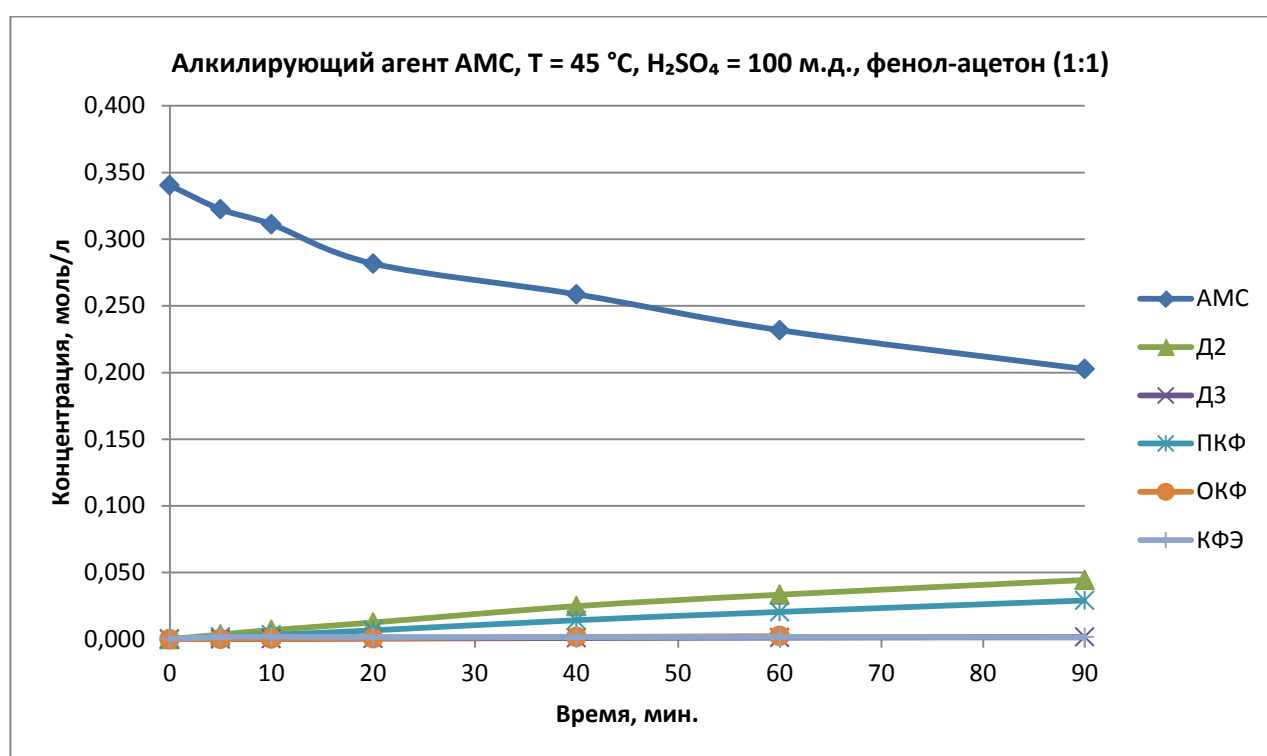


Рисунок 31. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 4, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

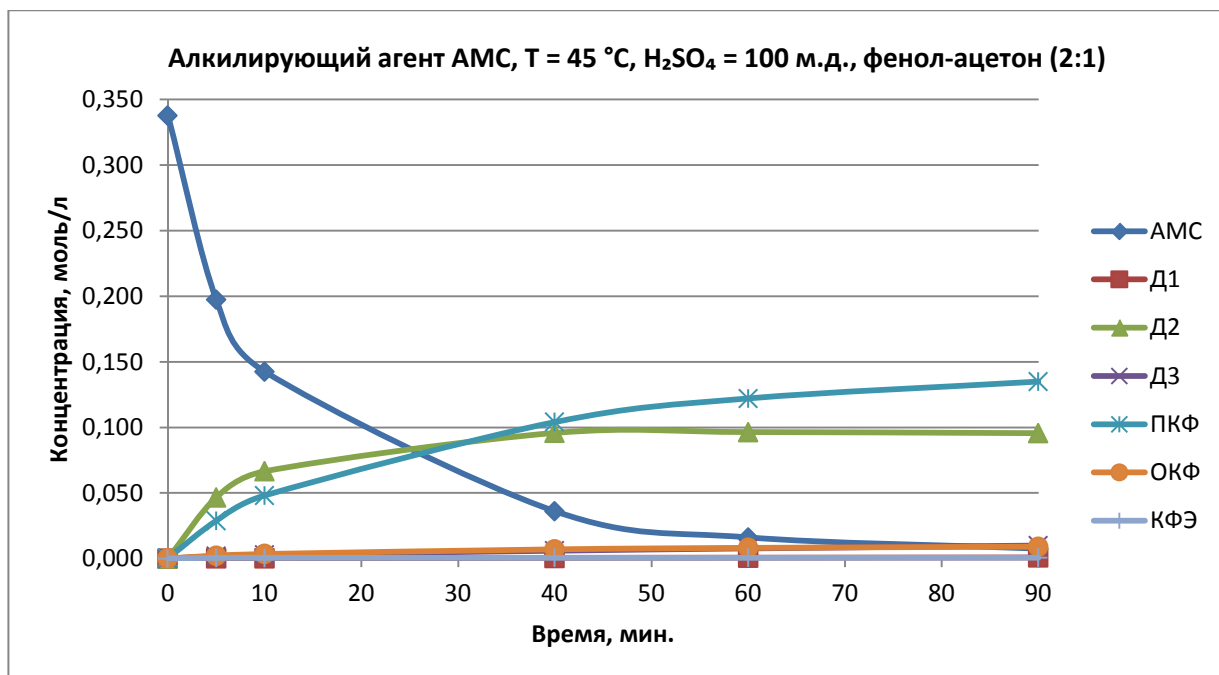


Рисунок 32. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 5, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

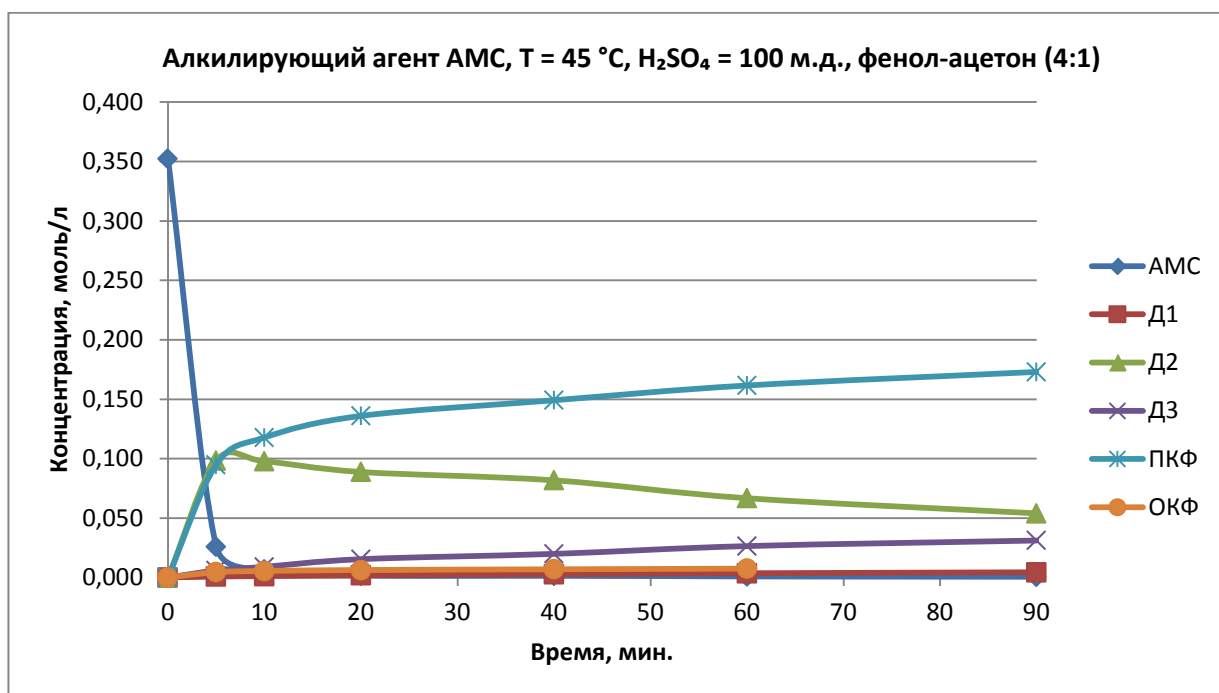


Рисунок 33. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 6, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

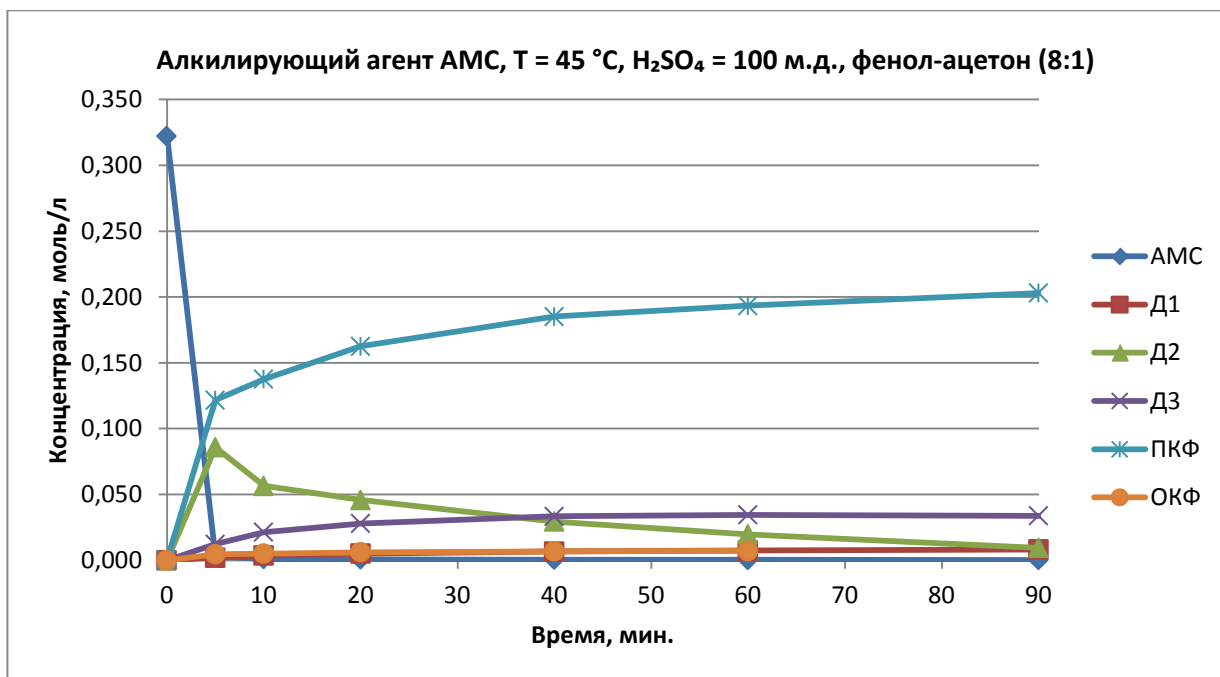


Рисунок 34. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 7, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Из представленных графиков четко видны изменения поведения реакционной системы в зависимости от количества ацетона в системе. С уменьшением концентрации ацетона возрастают скорости реакций димеризации и алкилирования, характерные профили концентраций димеров наблюдаются только при соотношениях 4:1 и 8:1. При соотношениях 1:1 и 2:1 прослеживается профиль концентрации нового продукта **КФЭ**.

Из ряда проведенных опытов по различным методикам было получено несколько заключений:

- с ростом температуры увеличиваются скорости реакций алкилирования и димеризации;
- **Д2** и **Д3** являются промежуточными продуктами, сначала накапливаясь, затем расходуясь с образованием дополнительного **ПКФ**;
- скорость расходования этих промежуточных продуктов уменьшается в ряду **Д2** > **Д3**;
- наличие воды в системе замедляет реакции алкилирования и димеризации, а также препятствует циклизации линейных димеров;

– влияние воды существеннее для реакций алкилирования и циклизации, реакция димеризации менее чувствительна;

– большое количество ацетона в системе аналогично воздействию воды замедляет процессы алкилирования, димеризации и циклизации, причем способствует образованию нового продукта **КФЭ**.

3.2.2 Закономерности алкилирования фенола Д2

При постоянных концентрации катализатора и состава исследуемой реакционной системы было изучено влияние температуры на итоговый состав реакционной смеси и выход **ПКФ** при алкилировании фенола Д2.

По методике 8 при кислотности в 250 м.д. и добавленной воды в количестве 1 масс. % был проведен ряд опытов в диапазоне температур от 70 до 150 °С. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола Д2 (методика 8 в экспериментальной части)^а.

Т, °С	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС
70	48	2,9	6,4	9,9	32	0,3
90	78	4,6	9,4	1,8	5,9	0,2
110	85	5,4	9,3	0	0	0
130	85	5,6	9,0	0	0	0
150	85	5,8	8,7	0	0	0

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются прямые зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения температуры. При указанных температурах **Д2** за 1,5 часа практически полностью исчезает из реакционной смеси, переходя в **ПКФ**, **ОКФ**, **Д1**, **Д3**, причем при увеличении температуры скорость расходования **Д2** растет. При самой низкой температуре линейки опытов остается порядка 9 % непрореагировавшего **Д2**. Также

при низких температурах отмечено присутствие АМС, что однозначно свидетельствует об обратимости реакции димеризации АМС. С повышением температуры концентрация целевого ПКФ возрастает, аналогичная зависимость прослеживается и для ОКФ, причем отношение концентраций ПКФ к ОКФ варьируется в пределах 15–17. Концентрация Д1 с ростом температуры увеличивается, а затем уменьшается незначительно, причем при довольно высоких значениях температуры. Вероятной причиной является более быстрое образование ПКФ и ОКФ, чем реакция циклизации в условиях с присутствием воды в системе.

Отмечено, что образование ПКФ из Д2 идет медленнее, чем из АМС (см. таблицу 4) в похожих условиях.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 35, 36, иллюстрирующих опыты по методике 8 ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$):

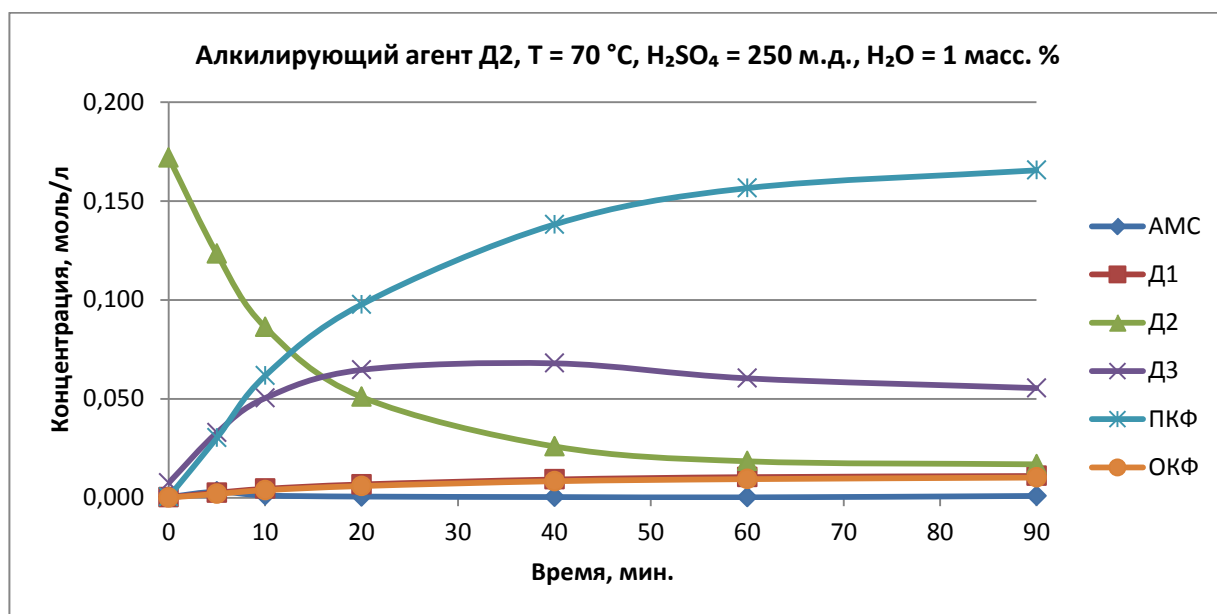


Рисунок 35. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 8, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

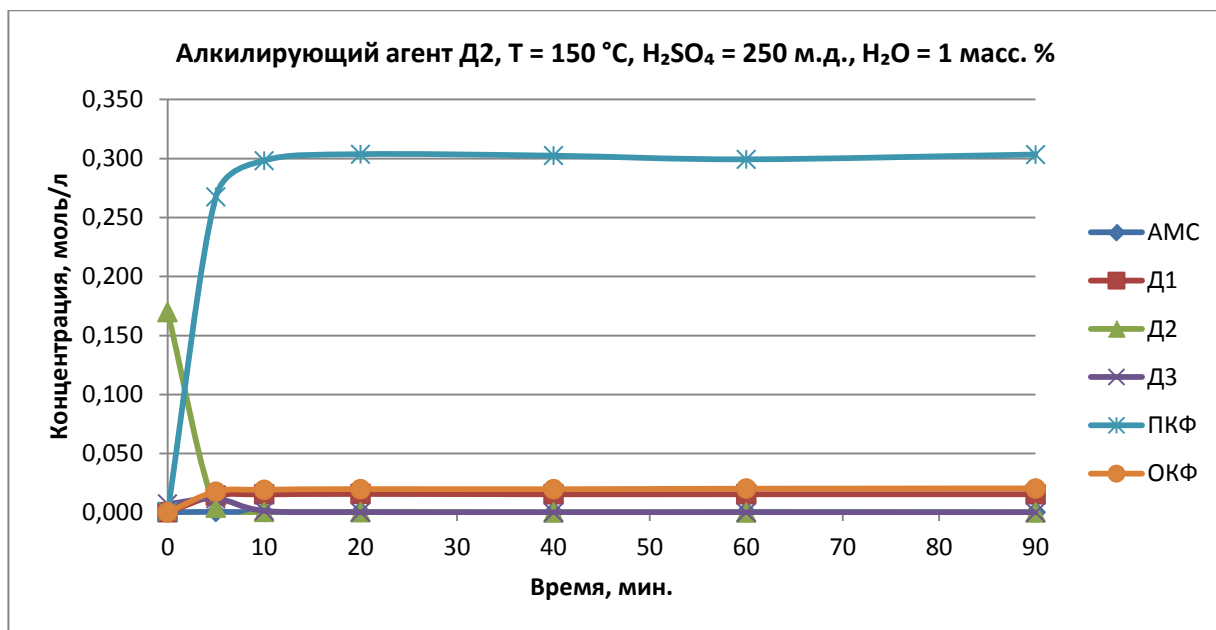


Рисунок 36. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 8, T = 150 °C).

На представленных графиках при температурах 70 и 150 °C Д2 расходуется с образованием ПКФ, ОКФ, Д1 и Д3, прослеживается профиль концентрации Д3. Концентрация Д3 возрастает, а затем, после практически полного исчезновения Д2 из системы, Д3 начинает расходоваться на ПКФ, ОКФ и Д1 (их концентрации продолжают возрастать), становясь новым алкилирующим агентом системы. Наблюдение зависимости концентраций при максимальной из предложенных температур показывает, что после образования конечных продуктов: ПКФ, ОКФ и Д1, система остается практически неизменной, что позволяет предположить, что в используемой для изучения закономерностей проходящих реакций эти вещества образуются необратимо.

Аналогично экспериментам с различным содержанием ацетона в системе были проведены 4 опыта согласно методикам 9–12 с отношением фенол-ацетон в системе 1:1, 2:1, 4:1, 8:1, соответственно.

Опыт по методике 9 не показал необходимого результата, в системе не было отмечено образование ПКФ, ОКФ и значительного уменьшения концентрации Д2. Относительно низкая кислотность системы в 100 м.д., T = 45 °C, наличие высокой

концентрации ацетона препятствует проведению реакции алкилирования в указанной системе.

Однако проведение опытов по **методикам 10–12** (температура также 45 °С) показало постепенное увеличение скорости реакции алкилирования, в связи с уменьшением количества ацетона в системе, что для наглядности представлено в таблице 7.

Таблица 7. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола Д2 (методики 9, 10, 11, 12 в экспериментальной части)^а.

Ф:А	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС
1:1	0	0	0	94	4,9	0,3
2:1	4,3	0,3	0,9	81	12	0,9
4:1	29	1,1	4,7	33	31	1,1
8:1	36	1,5	5,9	18	38	0

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения отношения фенол-ацетон. При эквимолярном отношении 1:1 в системе не наблюдается образования целевого продукта **ПКФ, ОКФ и Д1**, в указанных условиях присутствует лишь изомеризация **Д2** в **Д3** в малой степени, а также образование следовых количеств **АМС** в результате обратимости реакции димеризации. Реакция алкилирования фенола **Д2** и реакция циклизации димеров при малой концентрации кислоты 100 м.д. и высоком содержании ацетона практически не идет, тогда как на реакцию распада **Д2** до **АМС** и изомеризация линейных димеров менее чувствительна к концентрации ацетона.

С понижением концентрации ацетона увеличивается скорость образования **ПКФ** и **ОКФ**, причем отношение концентраций изомеров варьируется в диапазоне: 14–26, увеличиваются концентрация **Д1** и **Д3**.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 40–42, иллюстрирующих опыты по методикам 10–12 ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$):

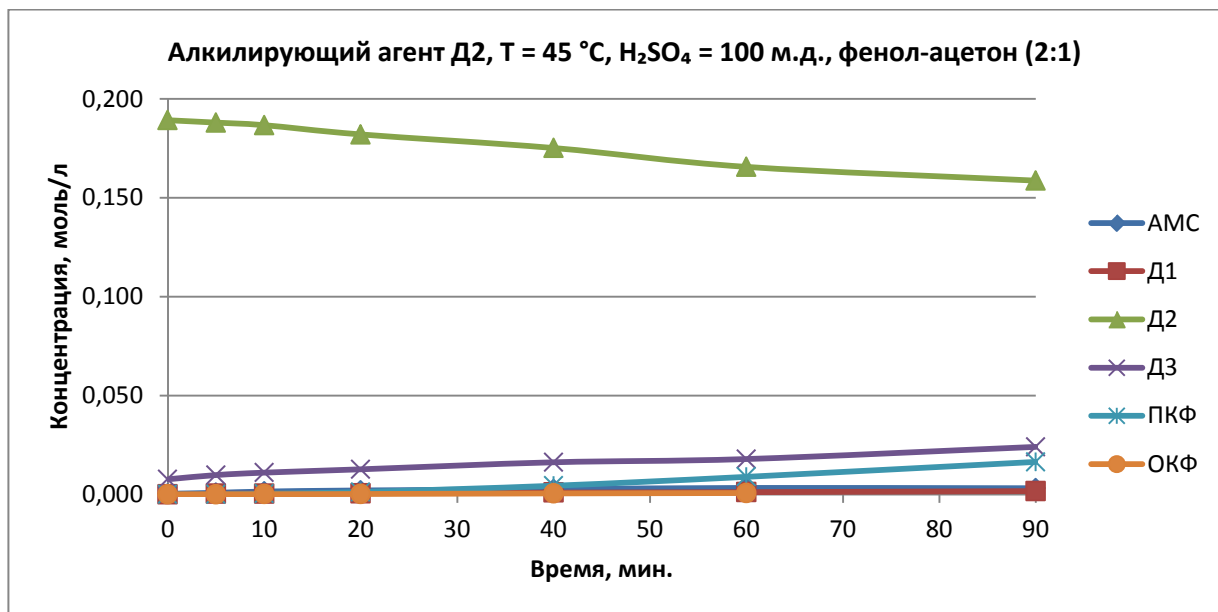


Рисунок 40. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 10, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

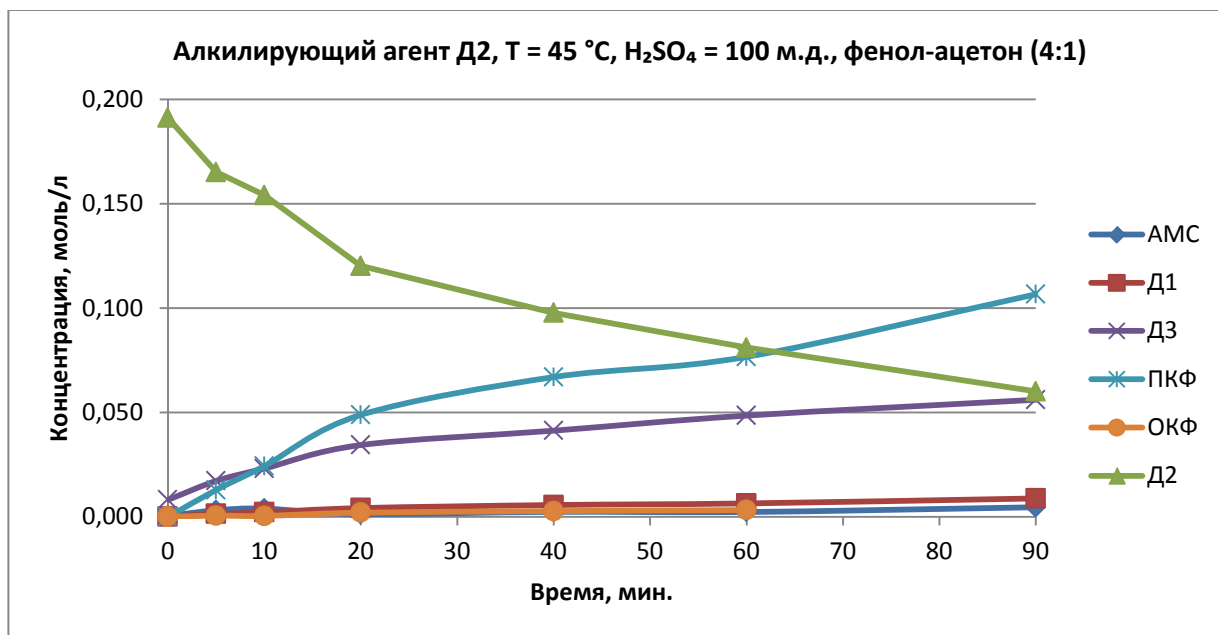


Рисунок 41. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 11, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

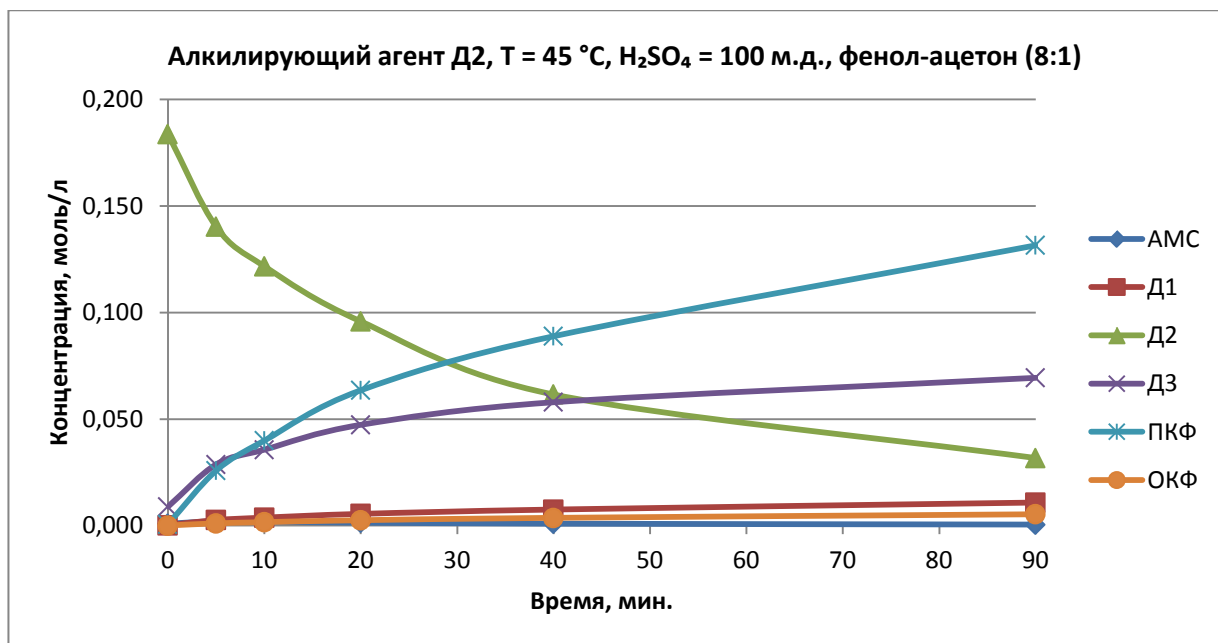


Рисунок 42. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 12, T = 45 °C).

Представленные графические зависимости отражают расходование Д2 на образование ПКФ, ОКФ, Д3 и Д1. В рассматриваемых условиях Д2 не успевает исчезнуть из системы, либо достичь минимальной концентрации, из-за чего не наблюдается ранее установленная характерная зависимость концентрации Д3, проходящей через максимум.

В сравнении с алкилированием фенола АМС, алкилирование Д2 проходит медленнее и требует пониженного содержания ацетона, потому как в эквимольной системе фенол-ацетон реакция алкилирования не идет с заметной скоростью в предложенных условиях.

Снижение количества ацетона в системе ускоряет реакции алкилирования, изомеризации и циклизации, что согласуется с зависимостями, полученными в аналогичной системе с алкилирующим агентом АМС по методикам 4–7.

Из ряда проведенных опытов по различным методикам было получено несколько заключений:

- с ростом температуры реакций алкилирования, димеризации и циклизации проходят быстрее;

- **ДЗ** является промежуточным продуктом, сначала накапливаясь, затем расходуясь с образованием дополнительного **ПКФ**;
- наличие воды в системе замедляет реакции алкилирования и димеризации, а также препятствует циклизации линейных димеров;
- влияние воды существеннее для реакций алкилирования и циклизации, реакция димеризации менее чувствительна;
- большое количество ацетона в системе аналогично воздействию воды замедляет процессы алкилирования, димеризации и циклизации.

3.2.3 Закономерности алкилирования фенола ДМФК

При постоянных концентрации катализатора и состава исследуемой реакционной системы (отношение фенол-ацетон 1:1) было изучено влияние температуры на итоговый состав реакционной смеси и выход **ПКФ** при алкилировании фенола **ДМФК**.

Для изучения закономерностей алкилирования фенола **ДМФК** по методике 13 было проведено 3 идентичных опыта в диапазоне температур от 25 до 45 °С. Отмечено ускорение реакции алкилирования с ростом температуры и рост концентрации образующегося **ПКФ**.

Результаты проведенных опытов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола ДМФК (методика 13 в экспериментальной части)^а.

Т, °С	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС	ДМФК	КФЭ
25	14	2,1	0	7	0	22	46	8,1
35	20	2,9	0	14	0,5	35	24	3,5
45	22	3,2	0	19	0,8	46	7,1	1

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения температуры. При

указанных температурах **ДМФК** расходуется, переходя в **ПКФ**, **ОКФ**, **Д2**, **Д3** (отсутствует при 25°C), **АМС** и **КФЭ**, причем при увеличении температуры скорость расходования **ДМФК** растет. При самой низкой температуре линейки опытов остается почти половина исходного **ДМФК**. С повышением температуры концентрация целевого **ПКФ** возрастает, аналогичная зависимость прослеживается и для **ОКФ**, отношение концентраций **ПКФ** к **ОКФ** варьируется в пределах 6,5–7, что является самым меньшим из ранее проведенных опытов. Возрастают также концентрации **АМС**, **Д2** и **Д3**.

Д1 отсутствует в реакционной системе, что позволяет предположить, что представленные условия неблагоприятны для реакции циклизации линейных димеров **АМС**.

Также с повышением температуры снижается итоговая концентрация **КФЭ**.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 43, иллюстрирующем опыт по методике 13 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

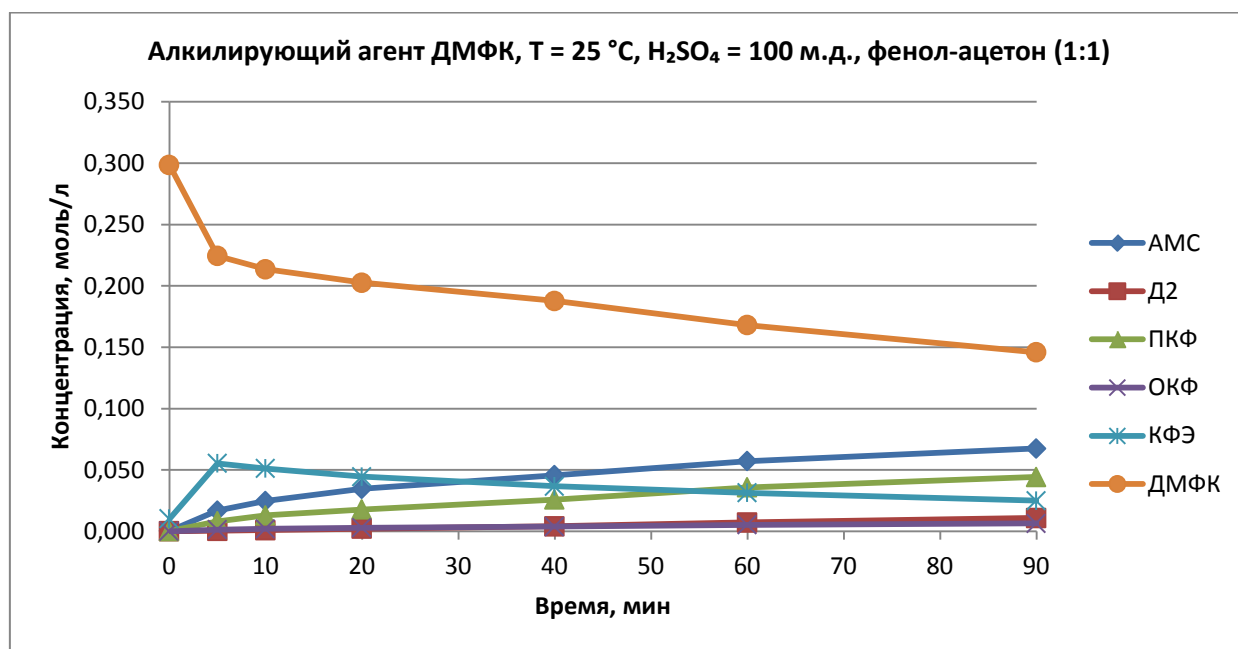


Рисунок 43. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 13, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Представленные графические зависимости отражают расходование **ДМФК** на образование **АМС**, **ПКФ**, **ОКФ**, **Д2**, **Д3** и **КФЭ**. В рассматриваемых условиях **ДМФК**

не успевает исчезнуть из системы, либо достичь минимальной концентрации, из-за чего не наблюдается характерная зависимость концентрации **Д2** и **Д3**, проходящей через максимум. Хорошо прослеживается профиль концентрации промежуточного продукта **КФЭ**. Сначала он образуется и накапливается, затем расходуется, напоминая профиль концентрации для **Д2** и **Д3**, установленный в предыдущих опытах, причем и накопление, и расходование для **КФЭ** проходят значительно быстрее, чем для линейных димеров.

Аналогично экспериментам с различным содержанием ацетона в системе были проведены 3 опыта согласно **методикам 13–15** с отношением фенол-ацетон в системе 1:1, 2:1, 4:1, соответственно.

Проведение опытов по **методикам 13–15** (температура также 45 °С) показало постепенное ускорение реакции алкилирования, в связи с уменьшением количества ацетона в системе, что для наглядности представлено в таблице 9.

Таблица 9. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола ДМФК (методики 13, 14, 15 в экспериментальной части)^а.

Ф:А	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС	ДМФК	КФЭ
1:1	22	3,2	0	19	0,8	46	7,1	1
2:1	53	4,9	0	29	1,7	10	0,6	0,2
4:1	71	4,1	0,3	21	3,3	0,3	0	0

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения отношения фенол-ацетон. С уменьшением количества ацетона в системе возрастает количество **АМС**, **ПКФ**, **ОКФ** и **Д3**, при самой малой концентрации ацетона исчезает **КФЭ**, **АМС**, появляется **Д1**. Со снижением концентрации ацетона увеличиваются концентрации кумилфенолов, соотношение **ПКФ** и **ОКФ** варьируется в диапазоне 7–17.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 44–46, иллюстрирующих опыты по методикам 13–15 ($T = 45^{\circ}\text{C}$):

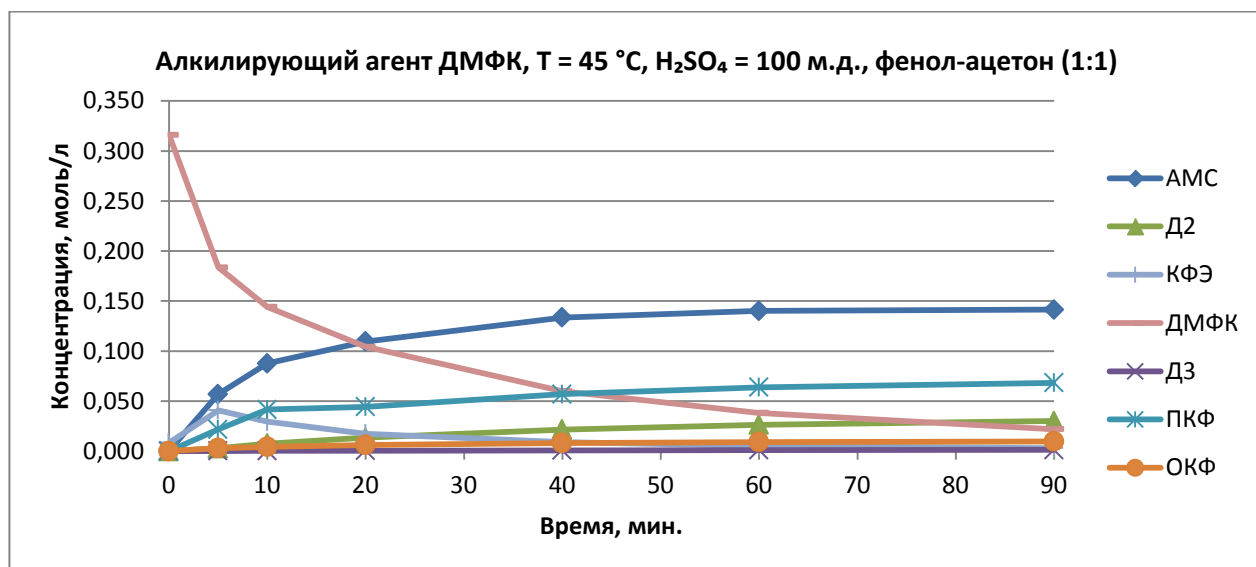


Рисунок 44. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 13, $T = 45^{\circ}\text{C}$).

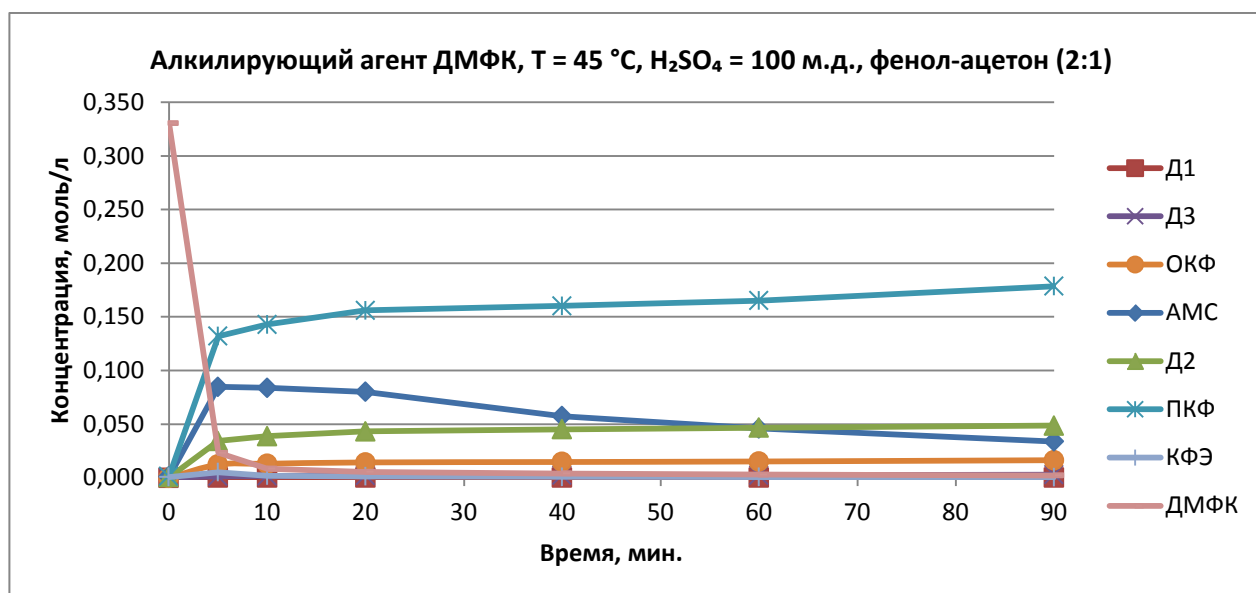


Рисунок 45. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 14, $T = 45^{\circ}\text{C}$).

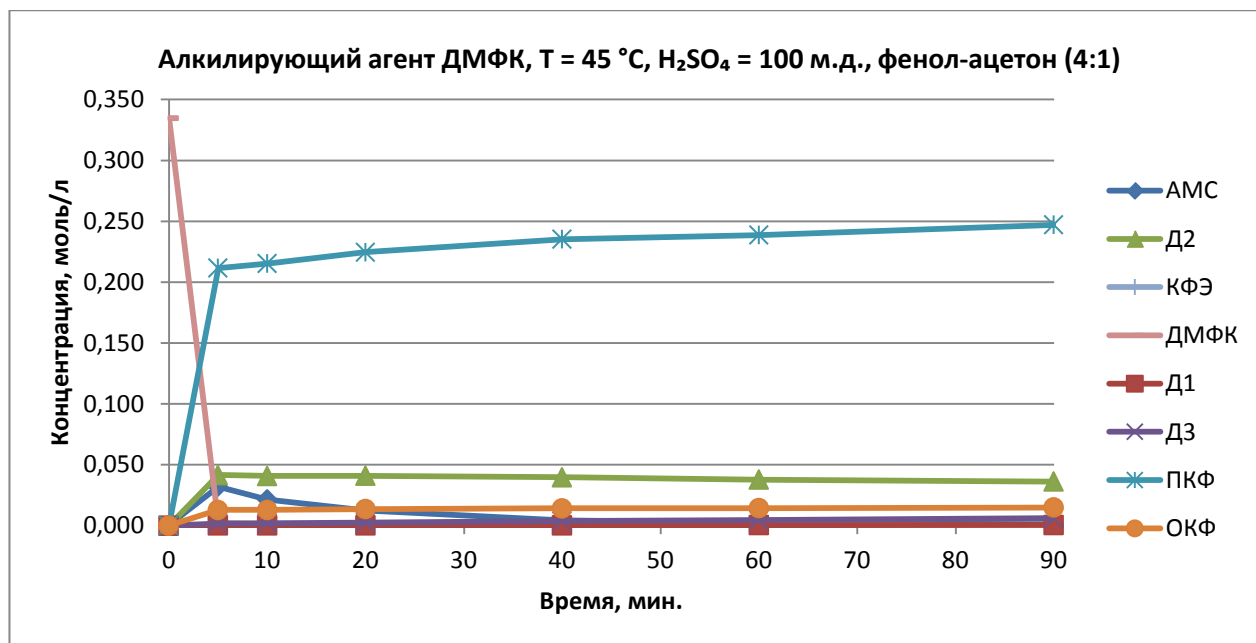


Рисунок 46. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 15, T = 45 °C).

Представленные графические зависимости отражают расходование ДМФК на образование АМС, ПКФ, ОКФ, Д2, Д3 и КФЭ. В рассматриваемых условиях ДМФК с уменьшением концентрации ацетона расходуется быстрее, при соотношениях 2:1 и 4:1 практически за 5 мин. АМС накапливается до тех пор, пока ДМФК практически полностью не исчезнет из реакционной системы и становится новым алкилирующим агентом. При самой малой рассматриваемой концентрации фенол-ацетон образовавшийся АМС расходуется на ПКФ, ОКФ, Д2 и Д3, затем при минимальной концентрации оставшегося АМС начинает расходоваться Д2, что уже наблюдалось в опытах с АМС. Хорошо прослеживается профиль концентрации промежуточного продукта КФЭ. Сначала он образуется и накапливается, затем расходуется, напоминая профиль концентрации для Д2 и Д3, установленный в предыдущих опытах, причем и накопление и расходование для КФЭ проходят значительно быстрее, чем для линейных димеров Д2 и Д3.

Необходимо учитывать, что при алкилировании фенола ДМФК неизбежно образуется вода в результате дегидратации ДМФК (образование АМС), которая влияет на скорость алкилирования. Чем меньше концентрация ДМФК, тем больше прирост концентрации воды, поэтому из полученных экспериментальных данных

можно заключить, что алкилирование фенола **ДМФК** происходит быстрее, чем алкилированием фенола **АМС**.

Из ряда проведенных опытов по различным методикам было получено несколько заключений:

- с ростом температуры увеличиваются скорости реакций алкилирования, дегидратации и димеризации;
- **АМС**, **Д2** и **КФЭ** являются промежуточными продуктами, сначала накапливаясь, затем расходуясь с образованием дополнительного **ПКФ**;
- наличие воды в системе замедляет реакции алкилирования и димеризации, а также препятствует циклизации линейных димеров;
- большое количество ацетона в системе аналогично воздействию воды замедляет процессы алкилирования, димеризации и циклизации.

3.2.4 Закономерности алкилирования фенола **ДКПО**

При постоянных концентрации катализатора и состава исследуемой реакционной системы (отношение фенол-ацетон 1:1) было изучено влияние температуры на итоговый состав реакционной смеси и выход **ПКФ** при алкилировании фенола **ДКПО**.

Для изучения закономерностей алкилирования фенола **ДКПО** по методике 16 было проведено 3 идентичных опыта в диапазоне температур от 25 до 45 °С.

В таблице 10 приведены экспериментальные данные по вышеописанным опытам.

Таблица 10. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола **ДКПО (методика 16 в экспериментальной части)^а.**

Т, °С	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС	ДМФК	ДКПО	КФЭ
25	9,8	1,4	0	1,8	0	14	5,8	64	3,2
35	21	2,7	0	7,6	0	28	4,6	34	2,1
45	33	3,9	0	18	0,7	40	0,8	2,5	0,4

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения температуры. При указанных температурах **ДКПО** расходуется, переходя в **АМС**, **ПКФ**, **ОКФ**, **Д2**, **Д3** (отсутствует при 25 и 35 °С), **КФЭ** и **ДМФК**, причем при увеличении температуры скорость расходования **ДКПО** растет. При самой низкой температуре линейки опытов остается более половины исходного **ДКПО**. Со снижением концентрации ацетона увеличиваются концентрации кумилфенолов, соотношение **ПКФ** и **ОКФ** варьируется в диапазоне 7–8,5. Возрастают также концентрации **АМС**, **Д2** и **Д3**.

Также с повышением температуры снижается итоговая концентрация **КФЭ** и **ДМФК**.

Отмечено образование **КФЭ** в большей степени, чем в опытах с **ДМФК**. Скорость расходования **ДКПО** превышает скорости расходования **АМС**, **Д2**, и **ДМФК**, на данный момент очевидно, что две наиболее быстрые реакции алкилирования происходят с участием **ДМФК** и **ДКПО**.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 47, иллюстрирующем опыт по методике 16 ($T = 25\text{ °C}$):

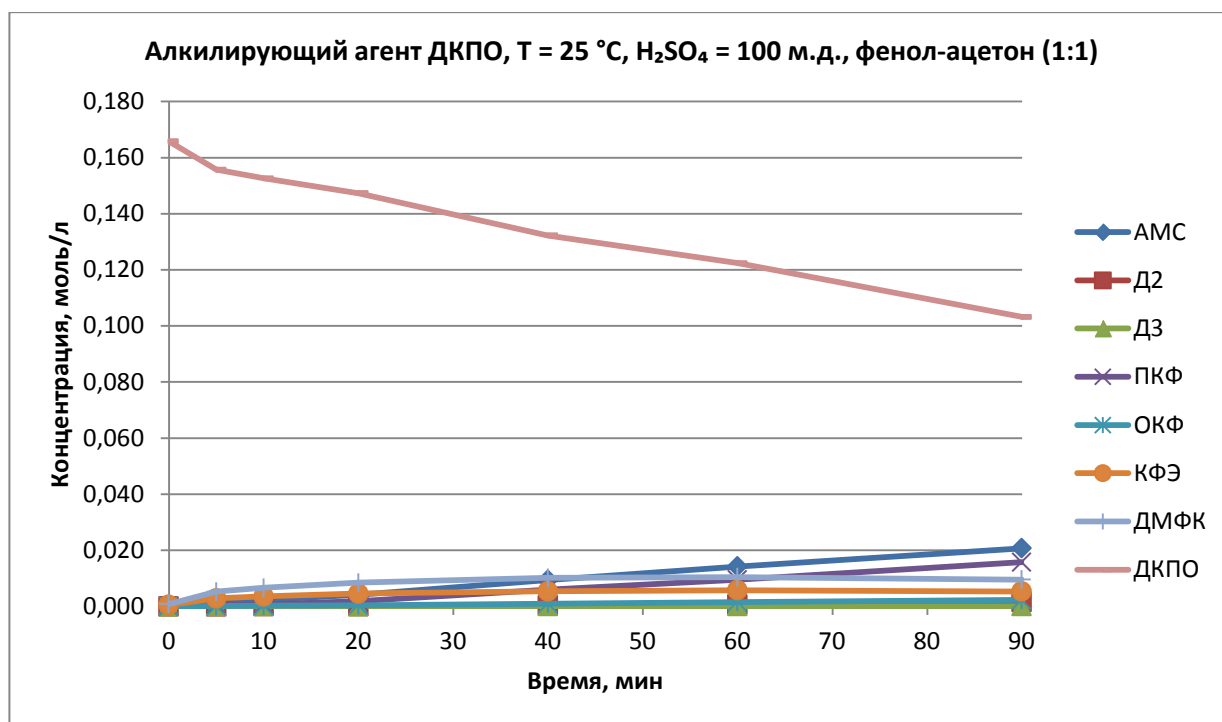


Рисунок 47. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 16, $T = 25\text{ °C}$).

Представленные графические зависимости отражают расходование **ДКПО** на образование **АМС**, **ПКФ**, **ОКФ**, **Д2**, **Д3**, **КФЭ** и **ДМФК**. В рассматриваемых условиях **ДКПО** не успевает исчезнуть из системы, либо достичь минимальной концентрации, из-за чего не наблюдается характерная зависимость концентрации **АМС** (из вышеописанных опытов с **ДМФК**) проходящей через максимум. Хорошо прослеживается профиль концентрации промежуточных продуктов **КФЭ** и **ДМФК**. Сначала они образуются и накапливаются, затем расходуются, напоминая профиль концентрации для **АМС**, **Д2** и **Д3**, установленный в предыдущих опытах, причем и накопление и расходование для **КФЭ** и **ДМФК** проходят значительно быстрее, чем для **АМС**, **Д2** и **Д3**.

Аналогично экспериментам с различным содержанием ацетона в системе были проведены 3 опыта согласно **методикам 16–18** с отношением фенол-ацетон в системе 1:1, 2:1, 4:1, соответственно.

Проведение опытов по **методикам 16–18** (температура также 45 °С) показало постепенное ускорение реакции алкилирования, в связи с уменьшением количества ацетона в системе, что для наглядности представлено в таблице 11.

Таблица 11. Состав реакционной смеси (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола ДКПО (методики 16, 17, 18 в экспериментальной части)^а.

Ф:А	ПКФ	ОКФ	Д1	Д2	Д3	АМС	ДМФК	ДКПО	КФЭ
1:1	33	3,9	0	18	0,7	40	0,8	2,5	0,4
2:1	70	5,1	0	20	1,8	2,7	0	0	0
4:1	82	3,9	0,7	8,8	4,4	0	0	0	0

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из представленных экспериментальных данных наблюдаются зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от изменения отношения фенол-ацетон. С уменьшением количества ацетона в системе возрастает количество **АМС**, **ПКФ**, **ОКФ** и **Д3**, при самой малой концентрации ацетона исчезает **ДМФК**, **КФЭ**, **АМС**, появляется **Д1**. Со снижением концентрации ацетона увеличиваются концентрации кумилфенолов, соотношение **ПКФ** и **ОКФ** меняется в диапазоне 8-21.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени представлено на рис. 48–50, иллюстрирующих опыты по методикам 16–18 ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$):

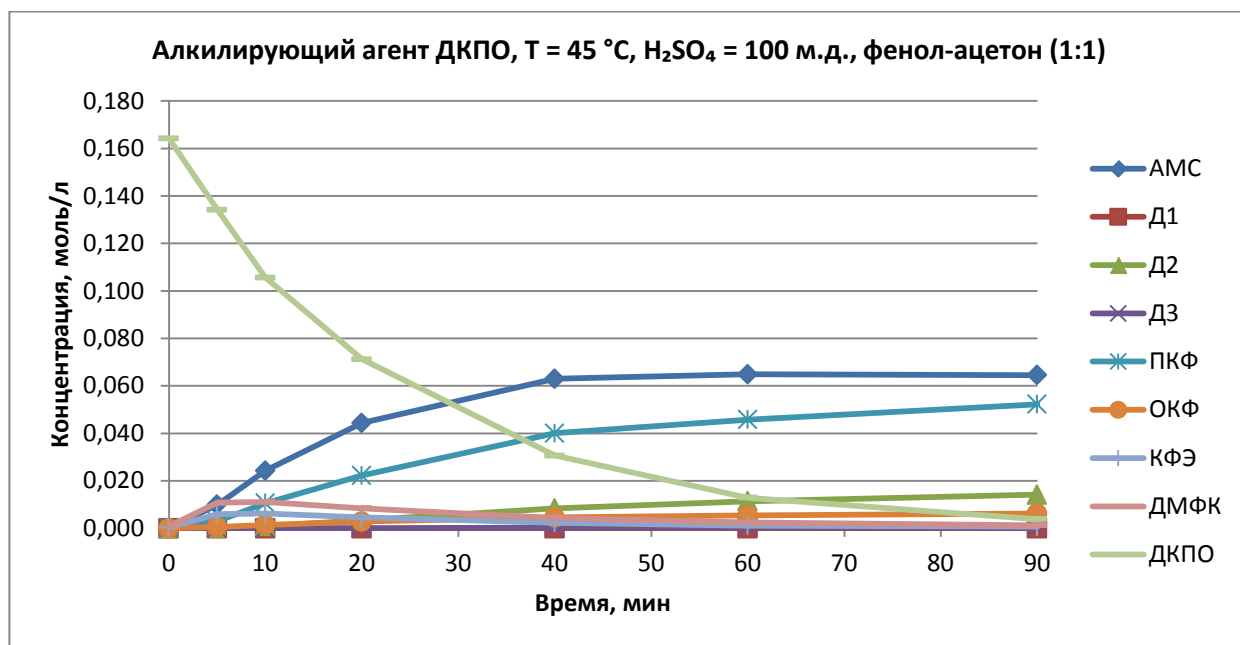


Рисунок 42. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 16, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

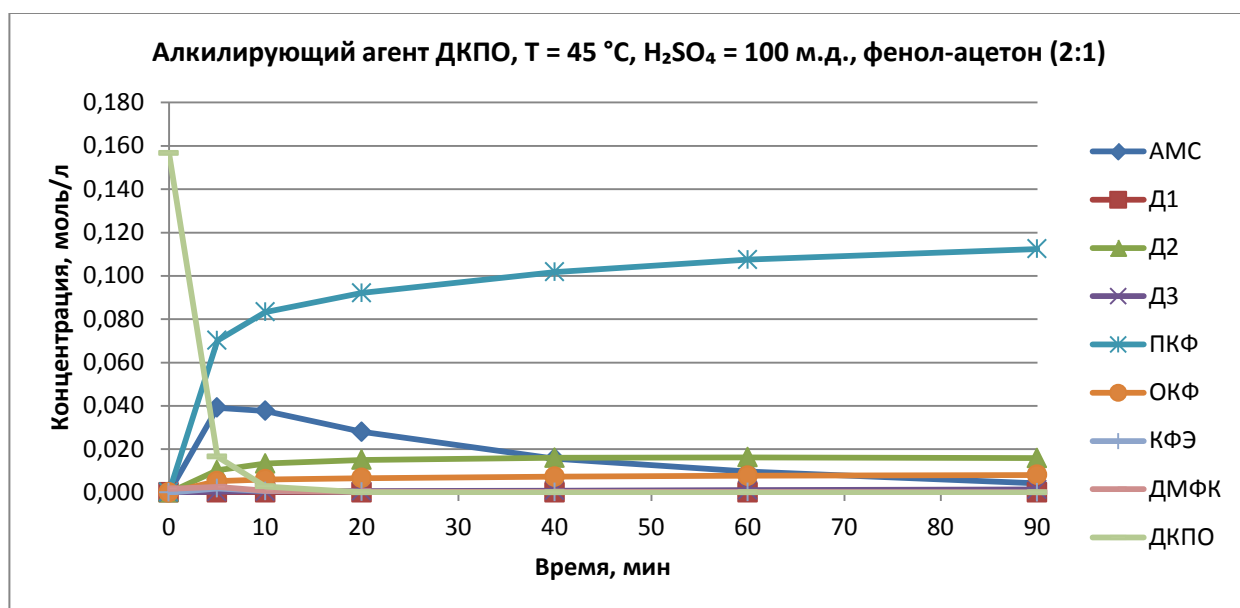


Рисунок 43. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 17, $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

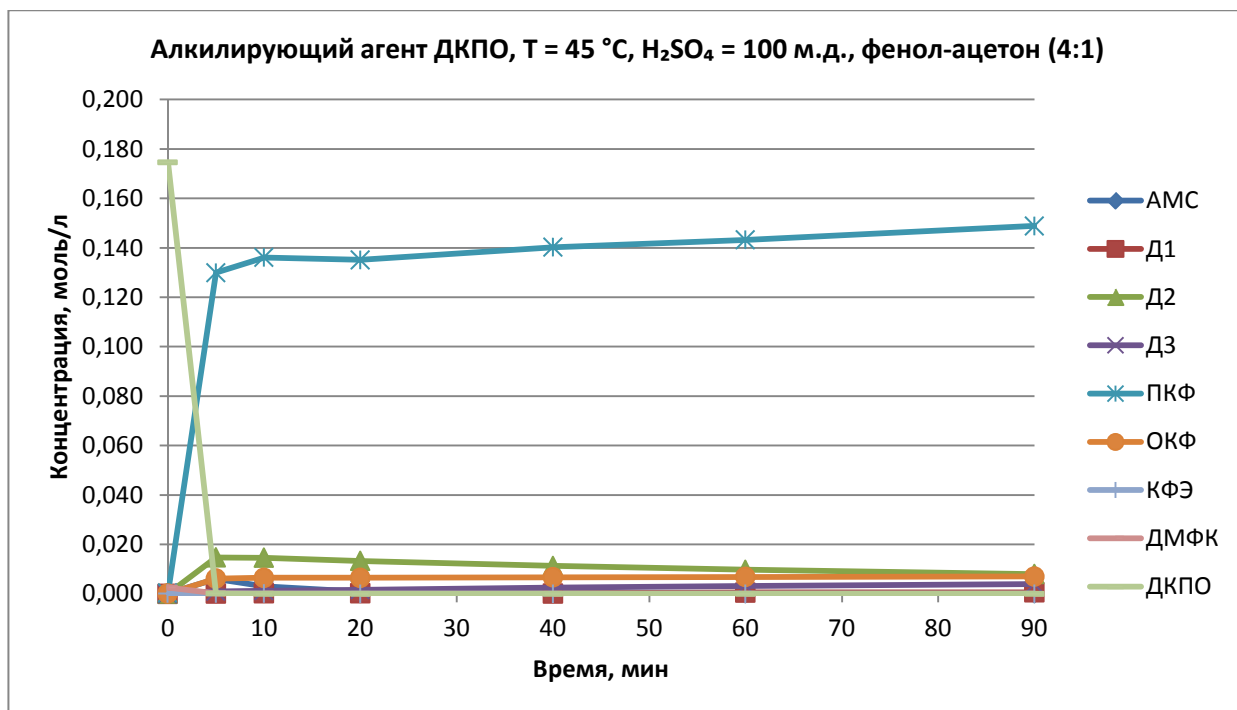


Рисунок 44. График изменения концентраций компонентов реакционной смеси во времени (методика 18, T = 45 °C).

Представленные графические зависимости отражают расходование **ДКПО** на образование **АМС**, **ПКСФ**, **ОКСФ**, **Д2**, **Д3**, **КФЭ** и **ДМФК**. В рассматриваемых условиях **ДКПО** с уменьшением концентрации ацетона расходуется быстрее, при соотношениях 2:1 и 4:1 практически за 5 мин. **АМС** накапливается до тех пор, пока **ДКПО** практически полностью не исчезнет из реакционной системы и становится новым алкилирующим агентом. При самой малой рассматриваемой концентрации фенол-ацетон образовавшийся **АМС** расходуется на **ПКСФ**, **ОКСФ**, **Д2** и **Д3**, затем при минимальной концентрации оставшегося **АМС** начинает расходоваться **Д2**, что уже наблюдалось в опытах с **АМС**. Хорошо прослеживается профиль концентрации промежуточных продуктов **КФЭ** и **ДМФК**. Сначала они образуются и накапливаются, затем расходуются, напоминая профиль концентрации для **АМС**, **Д2** и **Д3**, установленный в предыдущих опытах, причем и накопление и расходование для **КФЭ** и **ДМФК** проходят значительно быстрее.

Из ряда проведенных опытов по различным методикам было получено несколько заключений:

- с ростом температуры реакции алкилирования и димеризации ускоряются;

- АМС, Д2, ДМФК, КФЭ являются промежуточными продуктами, сначала накапливаясь, затем расходуясь с образованием дополнительного ПКФ;
- большое количество ацетона в системе аналогично воздействию воды замедляет процессы алкилирования, димеризации и циклизации.

3.3 Сравнение количеств образовавшегося ПКФ в одинаковых условиях при использовании различных алкилирующих агентов

Для сравнения эффективности использования различных побочных продуктов кумольного процесса в качестве алкилирующих агентов фенола результаты алкилирования по ПКФ в одинаковых условиях проводимого процесса алкилирования (система с различным содержанием фенол-ацетон 1:1, 2:1, 4:1) представлены в таблице 12.

Таблица 12. Количество ПКФ (в мольн. %) после проведения реакции алкилирования фенола АМС, Д2, ДМФК, ДКПО ^а.

Ф:А	АМС	Д2	ДМФК	ДКПО
1:1	8,9	0	22	33
2:1	37	4,3	53	70
4:1	47	29	71	82

^а Время реакции: 1,5 часа.

Из анализа сравнительных данных однозначно понятно, что побочные продукты кумольного процесса стоят в ряду по уменьшению эффективности алкилирования фенола в изученных условиях:



Таким образом, лучшими алкилирующими агентами являются ДКПО и ДМФК, средним – АМС, худшим – Д2.

3.4 Поведение кумилфенолов и Д1 в рассматриваемой системе

Из литературных данных известно о возможном распаде **ПКФ** на фенол и **АМС**, что успешно используется при переработке фенольной смолы. Поэтому был проведен опыт по **методике 19**.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что **ПКФ** практически необратимо образуется, отмечается лишь следовые количества **ОКФ** в реакционной смеси.

ОКФ, образующийся в системе изомер **ПКФ**, также был проверен на устойчивость в системе по **методике 19** (вместо **ПКФ** брали **ОКФ**), в результате чего была отмечена его медленная изомеризация в более термодинамически устойчивый **ПКФ**.

Д1 проверяли на устойчивость в системе по **методике 19** (вместо **ПКФ** брали **Д1**), полученные данные свидетельствуют о необратимом образовании **Д1**. В системе не было обнаружено новых продуктов и изменений концентраций составляющих систему изначальных компонентов.

4 Экспериментальная часть

4.1 Исходные вещества и растворители

Растворители очищались и, при необходимости, абсолютировались по методикам, описанным в литературе [77, 78]. Ацетон, фенол, серная кислота (96%), тетрадекан, гидрокарбонат натрия использовались коммерческие без предварительной очистки (фирма «Вектон», марки «ч.д.а.» и «х.ч.»), АМС и тетрадекан использовались коммерческие без предварительной очистки (фирмы «Sigma Aldrich», марки «х.ч.»). ИПБ, Д1, Д2, ДЗ, ДМФК, ДКПО, ПКФ, ОКФ, ГПК, КФЭ предоставлены ООО «НПО Еврохим». Чистота предоставленных образцов контролировалась методом ГЖХ и ЯМР ^1H и ^{13}C (примеры спектров ЯМР см. в приложении, рис. 45–48).

4.2 Методики анализа

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) регистрировали на приборе Bruker DPX 300 (рабочая частота 300,13 МГц (^1H), 75,03 МГц (^{13}C)) при комнатной температуре, растворитель – CDCl_3 . Анализ методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) осуществлялся на приборе «Хроматэк Кристалл 5000М», детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка НТ-8 (25 м \times 0,32 мм \times 0,25 мкм), режим: испаритель 200 °С, детектор 250 °С, 50 °С (10 мин), нагрев 40 °С/мин, 200 °С (5 мин), нагрев 40 °С/мин, 250 °С (15 мин) и на приборе «Кристалл 2000», детектор пламенно-ионизационный, капиллярная колонка CP-SIL 24 CB (30 м \times 0,32 мм \times 0,5 мкм), режим: испаритель 130 °С, детектор 250 °С, 100 °С (5 мин), нагрев 8 °С/мин, 140 °С (15 мин), нагрев 20 °С/мин, 200 °С.

4.3 Используемое оборудование

Циркуляционный термостат серии LOIP LT-400, фирма ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», 2500 об/мин., диапазон температур 25–200 °С.

Спектрофотометр LAB 412 XNIR Model 300A, диапазон волн 1000–2100 нм, фирма «Guided Wave Inc.».

4.4 Методики проведения эксперимента

Для решения поставленных задач был проведен ряд опытов с каждым из изучаемых алкилирующих агентов: АМС, Д2 (линейный димер АМС с терминальной двойной связью), ДМФК и ДКПО.

Методика проведения эксперимента во всех случаях схожа и отличается в деталях. В качестве катализатора использовалась серная кислота и компоненты растворителя оставались неизменными: ИПБ, фенол, ацетон. Отличие методик заключалась в температуре, различном соотношении растворителей (что существенным образом влияло на плотность изучаемой системы) и различных изучаемых алкилирующих агентах.

4.4.1 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом АМС

Для изучения кинетических особенностей алкилирования фенола АМС был использован ряд следующих методик:

1. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 22,8 г фенола, 4,2 г ИПБ, 3,0 г ацетона для получения растворителя с соотношением: фенол – 76 % масс., ИПБ – 14% масс., ацетон – 10 % масс., в количестве 30 г (**раствор 1**). К 10 г **раствора 1** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 2**). К 20 г **раствора 1** добавляли 1 г АМС и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 3**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 3** добавляли 0,1 г ранее приготовленного **раствора 2**, обеспечивая 100 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемые постоянные температуры для 5 различных опытов: 25, 35, 45, 55, 65 °С.

2. Опыты проводили по **методике 1** с добавлением в 20 г **раствора 1** 0,2 г воды (1 % масс).

Используемые постоянные температуры для 5 различных опытов: 45, 55, 65, 75, 85 °С

3. Методика напоминает **методику 2**, отличаясь количеством катализатора, добавленного в систему: 0,25 г **раствора 2**, для обеспечения 250 м.д. катализатора в изучаемой системе.

Используемая постоянная температура: 75 °С

4. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 20 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 15,93 г фенола и 4,07 г **ИПБ** соответственно) и 10 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 1:1 в количестве 30 г (**раствор 4**). К 10 г **раствора 4** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 5**). К 20 г **раствора 4** добавляли 1 г **АМС** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 6**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 6** добавляли 0,1 г ранее приготовленного **раствора 5**, обеспечивая 100 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемая постоянная температура: 45 °С

5. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 25 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 19,88 г фенола и 5,12 г **ИПБ** соответственно) и 6,25 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 2:1 в количестве 31,25 г (**раствор 7**). Далее методика идентична **методике 4**.

6. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 3,75 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 4:1 в количестве 33,75 г (**раствор 8**). Далее методика идентична **методике 4**.

7. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 1,88 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 8:1 в количестве 31,88 г (**раствор 9**). Далее методика идентична **методике 4**.

4.4.2 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом Д2

Для изучения кинетических особенностей алкилирования фенола **Д2** был использован ряд следующих методик:

8. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 22,8 г фенола, 4,2 г **ИПБ**, 3,0 г ацетона для получения растворителя с соотношением: фенол – 76 % масс., **ИПБ** – 14 % масс., ацетон – 10 % масс., в количестве 30 г (**раствор 1**). К 10 г **раствора 1** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 2**). К 20 г **раствора 1** добавляли 1 г **Д2** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 10**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 10** добавляли 0,25 г ранее приготовленного **раствора 2**, обеспечивая 250 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемые постоянные температуры для 5 различных опытов: 70, 90, 110, 130, 150 °С

9. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 20 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 15,93 г фенола и 4,07 г **ИПБ** соответственно) и 10 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 1:1 в количестве 30 г (**раствор 4**). К 10 г **раствора 4** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 5**). К 20 г **раствора 4** добавляли 1 г **Д2** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 11**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 11** добавляли 0,1 г ранее приготовленного **раствора 5**, обеспечивая 100 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь

незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемая постоянная температура: 45 °С

10. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 25 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 19,88 г фенола и 5,12 г **ИПБ** соответственно) и 6,25 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 2:1 в количестве 31,25 г (**раствор 7**). Далее методика идентична **методике 9**.

11. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 3,75 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 4:1 в количестве 33,75 г (**раствор 8**). Далее методика идентична **методике 9**.

12. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 1,88 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 8:1 в количестве 31,88 г (**раствор 9**). Далее методика идентична **методике 9**.

4.4.3 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом ДМФК

Для изучения кинетических особенностей алкилирования фенола **ДМФК** был использован ряд следующих методик:

13. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 20 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 15,93 г фенола и 4,07 г **ИПБ** соответственно) и 10 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 1:1 в количестве 30 г (**раствор 4**). К 10 г **раствора 4** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 5**). К 20 г **раствора 4** добавляли 1 г **ДМФК** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 12**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 12** добавляли 0,1 г ранее приготовленного **раствора 5**, обеспечивая 100 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь

незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемая постоянная температура: 25, 35, 45 °С

14. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 25 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 19,88 г фенола и 5,12 г **ИПБ** соответственно) и 6,25 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 2:1 в количестве 31,25 г (**раствор 7**). Далее методика идентична **методике 13**.

15. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 3,75 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 4:1 в количестве 33,75 г (**раствор 8**). Далее методика идентична **методике 13**.

4.4.4 Методики проведения эксперимента с алкилирующим агентом ДКПО

Для изучения кинетических особенностей алкилирования фенола **ДКПО** был использован ряд следующих методик:

16. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 20 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 15,93 г фенола и 4,07 г **ИПБ** соответственно) и 10 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 1:1 в количестве 30 г (**раствор 4**). К 10 г **раствора 4** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 5**). К 20 г **раствора 4** добавляли 1 г **ДКПО** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 13**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся **раствора 13** добавляли 0,1 г ранее приготовленного **раствора 5**, обеспечивая 100 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемая постоянная температура: 25, 35, 45 °С

17. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 25 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 19,88 г фенола и 5,12 г **ИПБ** соответственно) и 6,25 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 2:1 в количестве 31,25 г (**раствор 7**). Далее методика идентична **методике 16**.

18. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 30 г смеси фенол-кумол (в мольном отношении 5:1, 23,9 г фенола и 6,1 г **ИПБ** соответственно) и 3,75 г ацетона для получения растворителя с мольным соотношением фенол-ацетон 4:1 в количестве 33,75 г (**раствор 8**). Далее методика идентична **методике 16**.

4.5 Методика проверки устойчивости ПКФ

19. В плоскодонной колбе на 50 мл смешивали 22,8 г фенола, 4,2 г **ИПБ**, 3,0 г ацетона для получения растворителя с соотношением: фенол – 76 % масс., **ИПБ** – 14 % масс., ацетон – 10 % масс., в количестве 30 г (**раствор 1**). К 10 г **раствора 1** добавляли серную кислоту в количестве 0,2 г для получения 2 % раствора катализатора (**раствор 2**). К 20 г **раствора 1** добавляли 1 г **ПКФ** и тщательно перемешивали для получения однородной смеси (**раствор 3**) и отбирали пробу в 1 мл для анализа. Затем к оставшейся части **раствора 3** добавляли 0,25 г ранее приготовленного **раствора 2**, обеспечивая 250 м.д. катализатора в изучаемой системе. Сразу после добавления катализатора полученная смесь незамедлительно помещалась в 6 одинаковых ампул, которые запаивались и термостатировались при постоянной температуре в масляном термостате в течение 90 мин с периодическим отбором проб на ГЖХ-анализ: 5, 10, 20, 40, 60, 90 мин после начала нагрева.

Используемая постоянная температура: 150 °С

4.6 Получение и обработка экспериментальных данных

4.6.1 Вычисление коэффициентов чувствительности веществ

При анализе смеси веществ методом ГЖХ необходимо знать поправочные коэффициенты (коэффициенты чувствительности), ввиду того, что вещества одинаковой концентрации, но различной химической природы по-разному

взаимодействуют с покрытием капиллярной колонки, что существенным образом влияет на площадь отображаемого пика.

Для вычисления коэффициентов чувствительности для каждого из наблюдаемых веществ была проанализирована калибровочная смесь, состоящая из равных количеств стандарта (тетрадекан), чей коэффициент чувствительности принимается за 1,0 и одного из определяемых веществ системы.

На примере калибровочной смеси тетрадекана и АМС рассмотрим вычисление коэффициента чувствительности для АМС.

Для калибровочной смеси АМС и тетрадекан были взяты в равном количестве $c = 0,2$ моль/литр (растворитель ацетон).

Смесь хроматографировали 6 раз, получая значения площадей пиков каждого вещества, указанных в таблице 13.

Далее по формуле (2) вычисляли коэффициент чувствительности АМС и его погрешность по формуле (3).

$$f_{\text{АМС}} = \frac{C_{\text{АМС}} \cdot S_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}} \cdot S_{\text{АМС}}} \quad (2),$$

$$\Delta f_{\text{АМС}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f_{\text{АМС}i} - f_{\text{АМС}cp})^2}{(n - 1)}} \quad (3)$$

где $f_{\text{АМС}}$ – коэффициент чувствительности АМС относительно стандарта (тетрадекан); $C_{\text{АМС}}$ – концентрация АМС; $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандарта; $S_{\text{АМС}}$ – площадь АМС; $S_{\text{ст}}$ – площадь стандарта; $\Delta f_{\text{АМС}}$ – погрешность $f_{\text{АМС}}$; $f_{\text{АМС}cp}$ – среднее значение коэффициента чувствительности.

Таблица 13. Данные хроматографического анализа и коэффициент чувствительности АМС

Номер анализа	$S_{ст} \cdot 10^{-6}$	$S_{АМС} \cdot 10^{-6}$	$f_{АМС}$	$f_{АМС_i} - f_{АМС_{ср}}$
1	1,20	2,22	0,54	0
2	1,44	2,83	0,51	0,03
3	1,30	2,43	0,53	0,01
4	1,11	2,01	0,55	0,01
5	1,10	2,00	0,55	0,01
6	1,26	2,27	0,55	0,01

Коэффициент чувствительности для АМС составляет:
 $f_{АМС} = 0,54 \pm 0,02$.

Вычисленные аналогичным образом коэффициенты чувствительности применяются в вычислении концентрации вещества относительно стандарта, добавленного в смесь в известной концентрации по формуле 4 (видоизмененная формула 2).

$$C_{АМС} = f_{АМС} \cdot C_{ст} \cdot \frac{S_{АМС}}{S_{ст}} \quad (4)$$

Произведем расчет при известных параметрах:

$$f_{АМС} = 0,54; C_{ст} = 3,6 \%; S_{АМС} = 123765; S_{ст} = 237655.$$

Вычисленное значение $C_{АМС} = 1,01\%$.

4.6.2 Погрешность экспериментальных данных

Экспериментальные данные получены при помощи ГЖХ-анализа (стандартная погрешность анализа 5 %). Была рассчитана погрешность прямых измерений для опыта, проведенного по методике 13 ($T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$) по следующим формулам (5–7):

$$\Delta x_1 = K_{\text{ст}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{ср}} - x_i)^2}{n * (n-1)}} \quad (5),$$

$$\Delta x_2 = \sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\delta)^2} \quad (6),$$

$$\Delta x_3 = \frac{\Delta x_2}{x_{\text{ср}}} \quad (7),$$

где Δx_1 – среднеквадратичное отклонение, случайная погрешность; $K_{\text{ст}}$ – коэффициент Стьюдента, равный 2,571 для 6 измерений и точности 0,95; $x_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое для значений 6 измерений; x_i – значение i опыта; Δx_2 – абсолютная погрешность; δ – погрешность прибора, равная 0,001; Δx_3 – относительная погрешность, выраженная в процентах.

Вычисленные относительные погрешности по веществам реакционной смеси представлены в таблице 14:

Таблица 14. Погрешность количественного определения компонентов смеси.

Вещество	Относительная погрешность, %
Фенол	0,24
ИПБ	0,36
Ацетон	0,30
ПКФ	0,53
ДМФК	0,24
Д2	0,51
ОКФ	0,53
Д3	0,71
АМС	0,35
Д1	0,68

Как видно из представленной таблицы, относительная погрешность измерения не превышает 1 %.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что наиболее эффективными алкилирующими агентами для получения **ПКФ** среди веществ, присутствующих в процессе разложения гидропероксида кумола (**ГПК**) на фенол и ацетон, являются **ДКПО** и **ДМФК**.

2. Показано, что во всех случаях **ПКФ** образуется практически необратимо: скорость обратной реакции разложения **ПКФ** пренебрежимо мала в диапазоне условий, представляющих практический интерес.

3. Показано, что **АМС**, **ДМФК** и **ДКПО** в условиях реакции быстро образуют линейные димеры **АМС**, **ПКФ** и **ОКФ** в параллельных процессах. Линейные димеры **АМС** медленно разлагаются обратно в **АМС** и обратимо превращаются друг в друга, а также медленно образуют циклический димер путем внутримолекулярной циклизации. Циклический димер **АМС** образуется практически необратимо.

4. Для увеличения доли **ПКФ** в побочных продуктах процесса получения фенола и ацетона целесообразно добавлять некоторое количество воды (до 5 %) в реакционную массу на стадии разложения **ГПК**.

5. Стадию разложения **ГПК** предпочтительно проводить при возможно более низкой температуре, чтобы минимизировать образование **АМС**, а из него – циклического димера.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (грант 12.37.214.2016).

Автор признателен сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия» за проведение физико-химических исследований и помощь в анализе полученных данных, а также ООО «НПО Еврохим» за предоставленные химические вещества и оборудование.

Список сокращений

АМС – (проп-1-ен-2-ил)бензол, *альфа*-метилстирол

Бисфенол А – 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенол

ГПК – 2-гидроперокси-2-фенилпропан, гидропероксид изопропилбензола, гидропероксид кумола

Д1 – 1,1,3-триметил-3-фенилиндан, циклический насыщенный димер *альфа*-метилстирола

Д2 – 2,4-дифенил-4-метилпент-1-ен, линейный димер *альфа*-метилстирола с терминальной двойной связью

Д3 – 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен, линейный димер *альфа*-метилстирола с внутренней двойной связью

ДМФК – 2-фенилпропан-2-ол, диметилфенилкарбинол

ДКПО – бис(1-метил-1-фенилэтил)пероксид, дикумилпероксид

ИПБ – изопропилбензол, кумол

КФЭ – 2-феноксипропан-2-ил бензол, кумилфениловый эфир

ОКФ – 2-(2-фенилпропан-2-ил)фенол, *орто*-кумилфенол

ПКФ – 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол, *пара*-кумилфенол

Список литературы

1. Rob Peacock. Market Outlook: Phenol/acetone markets are under ressure: ICIS Consulting [Электронный ресурс] / 2016. URL: <https://www.icis.com/resources/news/2016/06/09/10006764/market-outlook-phenol-acetone-markets-are-under-ressure-icis-consulting/> (дата обращения: 25.04.2017).
2. Manfred Weber, Markus Weber, Michael Kleine-Boymann. Phenol / Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 2012, V.26, P. 503-518.
3. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. –М.: Госхимиздат, 1963. – 200 с.
4. Закошанский В. М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. – СПб.: Химиздат, 2009 . –608 с.
5. Hock H., Lang S. Autoxydation of hydrocarbons. IX. Peroxides of Benzene derivatives/Ber. 1944. Bd. 77. P. 257–262.
6. Десятая международная конференция «Ароматика 2016», компания CREON Energy, 19.10.2016.
7. Pat. 5017729 A US, МПК C07C37/08, C07C39/04, C07C11/06, C07C1/24, C07C45/53, C07C37/58, C07C409/10. Phenol preparation process and propylene recovery there from / Hiroshi Fukuhara, Fujihisa Matsunaga; filed 05.09.1989; publ. 21.05.1991.
8. Pat. 5998677 A US, МПК C07C 37/08, C07C 45/53. Process for the production of phenol / Naoto Yasaka, Tatsuo Shirahata; filed 05.07.1996; publ. 07.12.1999.
9. Пат. 1799376 A3 RU, МПК C07 C39/16; C07 C 37/20. Способ получения бисфенола А / Эдвард Гжива, Мацей Кедик, Юзеф Кол; filed 26.09.1988; publ. 28.02.1993.
10. Pat. 2060984 RU, МПК C07 C39/16, C07 C 37/02. Способ получения бисфенола-А / Жан-Рже Десмюр, Франсис Пьерр; filed 27.02.1991; publ. 27.05.1996.
11. Верховская З.Н. Дифенилолпропан / под ред. докт. хим. наук И. В. Калечица //– М.:Изд. «Химия», 1971. – 196 с.
12. Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics. Volume 3. Polyethers and polyesters / edited by Sabu Thomas, Visakh P. M. 2011, 540 с.

13. Pat. 6252124 B1 US, МПК C07C037/08. Wasteless economic method of production of phenol and acetone / V.M.Zacoshansky, I.I.Vassilieva; filed 29.04.99; publ. 26.06.01.
14. Changjun Zoua, Pinwen Zhaoa, Ju Ge. Recycling of valuable chemicals through the catalytic decomposition of phenol tar in cumene process / Process Safety and Environmental Protection, 2013, V.91, P. 391–396.
15. Рамазанов К.Р., Севастьянов В.П. Функциональные добавки в композитные полимеры. Технология регенерации фенольной смолы / Вестник СГТУ, 2013, № 4, 73 с.
16. Закошанский В. М. Альтернативные методы переработки метилстирола: гидрирование в кумол и выделение в качестве товарного продукта / В. М. Закошанский, Ю. Н. Кошелев // Российский Химический Журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева), 2008, Т. 52, № 4, 112–116 с.
17. Pat. 4977233 A US, МПК C08 L69/00, C08 G64/14. Polycarbonate capped with phenolic chain terminator mixture / Masaya Okamoto, Hiroshi Kurokawa; filed 23.03.89; publ. 11.12.90.
18. Masaya Okamoto. Relationships between the end-cap structure of polycarbonates and their impact resistance / Polymer, 2001, V.42, P. 8355–8359.
19. Tiunova I.M., Balyakina L.N., Zanozina I.I., Tyshchenko V.A. Cumylphenol as an antioxidant for lube oils / Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1985, V. 21, P. 258–259.
20. Fangru Xing, Hui Chen, Shifeng Zhang, Bin Luo, Ping Fang, Li Li, Jianzhang Li. Effect of p-cumylphenol on the mold resistance of modified soybean flour adhesive and poplar plywood / BioResources, 2015, V. 10, P. 1543–1552.
21. Pat. 1411730 IT, МПК C07C39/06. Process for separating highly pure paracumylphenol / Societa Italiana Resine, An Italian Joint Stock Company of 33 Via Grazioli, Milan, Italy; filed 4.06.1974; publ. 29.10.1975.
22. Pat. 1235415 British, МПК C07 C39/06. Recovery of paracumyl phenol / J.C.E. Bulmer; filed 12.05.1970; publ. 16.06.1971.
23. Пат. 195234 Ceskoslovenska Socialisticka Republika, МПК C07 C39/12, C07 C37/68. Способ выделения пара-кумилфенола / Novansky Jozef, Moravek Stefan, Zidek Zdeno, Kopernicky Ivan; filed 28.04.1979; publ. 15.05.1982.

24. Basab Chaudhuri, Man Mohan Sharma. Alkylation of Phenol with α -Methylstyrene, Propylene, Butenes, Isoamylene, 1-Octene, and Diisobutylene: Heterogeneous vs Homogeneous Catalysts / Ind. Eng. Chem. Res., 1991, V. 30, P. 227–231.
25. Pat. 4906791 A US, МПК C07C37/14, C07C37/11, B01J21/16, C07C39/15, C07C67/00, C07C27/00, C07B61/00. Process for preparing p-cumylphenol / Makoto Imanari; filed 16.08.1988; publ. 06.03.1990.
26. Pat. 6448453 B1 US, МПК C07B61/00, C07C37/14, C07C39/06, C07C39/12. Method for the preparation of cumylphenol / Jake Oberholtzer, Pramod Kumbhar, Dave Sharber, Mannish V. Badani; filed 14.02.2002; publ. 10.09.2002.
27. Pat. 2750426 A US, МПК C07C39/00, C07C39/04. Manufacture of cumylphenol / James Bellringer Frederick, John Wikins Frederick, Lionel Bramwyche Peter, Paul Armstrong Godfrey, Thomas Bewlev, William Jackosn Geoffrey; filed 18.01.1956; publ. 12.06.1956.
28. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т, Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука, 1965, 376 с.
29. Пат. 2219169 RU, МПК C07 C409/10. Способ получения гидропероксида кумола / Дыкман А.С., Пинсон В.В., Зиненков А.В., Фулмер Джон В., Горовиц Б.И.; заявл. 29.02.2002; опубл. 20.12.2003.
30. Pat. 2613227 A US, МПК C07C409/10, C07C409/00. Cumene oxidation / Joris George; filed 23.05.1950; publ. 07.10.1952.
31. Pat. 2619509 A US, МПК C07C409/10, C07C409/00. Pretreatment of cumene by oxidation / Joris George; filed 19.07.1949; publ. 25.11.1952.
32. Pat. 2681936 A US, МПК C07C409/10, C07C409/00. Sodium carbonate in cumene oxidation / Joris George; filed 3.08.1950; publ. 22.06.1954.
33. Pat. 2577768 A US, МПК H04B1/26, C07C409/00, C07C409/10. Oxidation of cumene / Joris George; filed 19.07.1949; publ. 11.12.1951.
34. Pat. 2632774 A US, МПК C07C409/08, C07C409/00, C07C409/10. Oxidation of aromatic hydrocarbons / Conner Jr Joshua C, Lohr Arthur D.; filed 18.11.49; publ. 24.03.1953.
35. Pat. 4153635 A US, МПК C07C409/10. Preparation of cumene hydroperoxide / Ching-Yong Wu, Harold E. Swift, John E. Bozik; filed 12.12.1977; publ. 08.05.1979.

36. Pat. 4192952 A US, МПК C07C409/10, B01J27/08, B01J31/02. Cumene oxidation using 'onium catalysts / Kenneth C. Stueben; filed 08.11.1978; publ. 11.03.1980.
37. Robert J. Schmidt. Industrial catalytic processes—phenol production / Applied Catalysis A: General, 2005, V. 280, P. 89–103.
38. Дахнави Э.М. Перспективы развития кислотно-каталитического разложения ГПК / Э.М. Дахнави, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского государственного технологического университета, 2010, № 4, 277–289 с.
39. Kharash M., Fono A., Nudenberg W. J. Org. Chem., 1950, V. 15, № 4, P. 753–762.
40. Hock H., Kropf H., Chem. Ber., 1955, V. 88, P. 1544–1550.
41. Пат. 1567571 SU, МПК C07 C329/00, B01 J31/02. Изопропил-2-метоксиэтилтретиокарбонат в качестве катализатора разложения гидроперекиси кумола / Р.Ф. Иштеев, О.Б. Зворыгина, В.К. Гумерова, Э.М. Курамшин; заявл. 29.06.1988; опубл. 30.05.1990.
42. Пат. 213892 SU, МПК C07 C37/08, C07 C39/04. Способ получения фенола и ацетона / В.И. Бурмистрова, В.И. Гусев, А.П. Кузнецова, Ч.Б. Медведева, Л.Н. Киселева; заявл. 28.12.1966; опубл. 30.09.1969.
43. Жуков Д.Н. Разработка метода синтеза и анализ кумилфенолсульфоокислоты – катализатора промышленного разложения гидропероксида кумола / Д.Н. Жуков, В.В. Пинсон, А.С. Дыкман, А.В. де Векки // Нефтеперераб. и нефтехимия, 2014, №2, 17–22 с.
44. Гребенщиков И.Н., Дыкман А.С., Зиненков А.В., Пинсон В.В. Образование гидроксиацетона в процессе разложения гидропероксида кумола / Химическая промышленность, 2008, №4, 181–184 с.
45. Pat. 7019180 US, МПК C07 C37/68. Method of purifying phenol / L.W. Payne; filed 21.01.2004; publ. 28.03.2006.
46. Pat. 6388144 US, МПК C07 C37/68. Method for reducing methylbenzofuran levels in high purity phenol / T.P. Wijesekera, S.R. Keenan; filed 15.06.01; publ. 14.05.02.
47. Пат. 2134681 RU, МПК C07 C37/86, C07 C37/08, C07 C39/04. Способ снижения содержания примесей метилбензофурана в феноле / Дженчевски Теодор Джон, Крескентини Ламберто, Квидер Джеймс Альфонс; заявл. 03.05.1995; опубл. 20.08.1999.

48. Зиненков А.В. Углубленная переработка фенольной смолы/Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н., СПб, 2003, 20 с.
49. Марч Джерри. Органическая химия: реакции, механизмы и структура / Перевод с англ. Том 2.–М.: Мир, 1987, 504 с.
50. Коптева Н.И., Медведева С.М. Методы органического синтеза: алкилирование, ацилирование / Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008, 34 с.
51. Черезова Е.Н. Алкилирование фенола олефинами как метод синтеза стабилизаторов для полимеров: монография / Е.Н. Черезова, Г.Н. Нугуманова, Д.П. Шалыминова; М-во образ. и науки России, Казан. научн. исслед. технол. ун-т. – Казань: издат. КНИТУ, 2013, 80 с.
52. Qisheng Ma, Deb Chacraty, Francesco Faglioni, Rick P. Muller, William A. Govard. Alkylation of Phenol: A Mechanistic View / J. Phys. Chem. A., 2006, V. 110, P. 2246–2252.
53. Pat. 3177259 A US, МПК C07C 83/08. Alkylation process / John L. Van Winkle, Castro Valley; filed 20.08.1963; publ. 06.04.1965.
54. Gehlawat J.K., Sharma M.M. Alkylation of phenols with isobutylene / J. appl. Chem., 1970, V. 20, P. 93–98.
55. Stillson G.H., Sawyer D.W., Hunt C.K. The Hindered Phenols / J. Am. Chem. Soc., 1945, V. 67, P. 303–307.
56. Chaudhuri D.B., Sharma M.M. Alkylation of phenol with α -methylstyrene, propylene, butenes, isoamylene, 1-octene and diisobutylene: heterogeneous vs homogeneous catalysts / Ind. Eng. Chem. Res., 1991, V. 30, P. 227–231.
57. Вертлиб Я.Е., Грущевенко В.Н., Павлова И.П. Опытнo-промышленное алкилирование фенола в присутствии катионообменной смолы КУ-2 / Химия и технология топлив и масел, 1960, №5, 12–16 с.
58. Love B., Massengale J.T. Cation-exchange resins as catalysts in the alkylation of phenols / J. Org. Chem, 1957, V. 22 (8), P. 988–989.
59. Gelbard G. Organic synthesis by catalysis with ion-exchange resins / Ind. Eng. Chem. Res., 2005, V. 44, P. 8468–8498.
60. Pal R., Sarkar T., Khasnobis S. Amberlyst-15 in organic synthesis / Rev. and Accounts, 2012, V. 1, P. 570–609.

61. Curt B. Campbell, Anatoli Onopchenko. Cation-Exchange Resin (Amberlyst-15) Catalyzed Alkylation of Phenol with Unhydrogenated PAO Decene Trimer. Rearrangement of tert-Alkylphenols to sec-Alkylphenols / *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, V. 31, P. 2278–2281.
62. Unni P.N., Bhatia S. Alkylation of phenol with isobutene catalyzed by cation exchange resin: a kinetic study / *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1982, V. 33A, P. 1–11.
63. Xu W., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W. Zeolite topology effects in the alkylation of phenol with propylene / *Appl. Catal., A*, 2013, V. 459, P. 114–120.
64. Wagholikar S. Liquid phase alkylation of phenol with 1-octene over largepore zeolites / *Appl. Catal., A*, 2006, V. 309, P. 106–114.
65. Pat. 7692047 B2 US, МПК C07C37/14. Process for the alkylation of phenols / Anjali Uday Patel, Nikunj Bhagwatiprasad Bhatt; filed 26.09.2007; publ. 06.04.2010.
66. Sarish S., Devassy B.M., Bohringer W., Fletcher J., Halligudi S.B. Liquid-phase alkylation of phenol with long-chain olefins over WO_x/ZrO_2 solid acid catalysts / *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, V. 240, P. 123–131.
67. Maikon A. Freirea, Douglas T.S.L. Mendesa. Acid-catalyzed liquid-phase alkylation of phenol with branched and linear olefin isomers / *Catalysis Today*, 2016, in press, P. 1–12.
68. Shen H.-Y., Judeh Z.M.A., Ching C.B., Xia Q.-H. Comparative studies on alkylation of phenol with tert-butyl alcohol in the presence of liquid or solid acid catalysts in ionic liquids / *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, V. 212, P. 301–308.
69. Elavarasan P., Kondamudi K., Upadhyayula S. Kinetics of phenol alkylation with tert-butyl alcohol using sulfonic acid functional ionic liquid catalysts / *Chem. Eng. J.*, 2011, V. 166, P. 340–347.
70. Ghiaci M., Aghabarari B. Vapor-phase alkylation of phenol with tert-butylalcohol catalyzed by $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al-MCM-41}$ / *Chin. J. Catal.*, 2010, V.31, I. 7, P. 759–764.
71. Пат. 2341511 RU, МПК C07C39/17, C07C37/11. Способ алкилирования фенолов терпеновыми спиртами / Тимушева И. В., Королева А.А., Кучин А.В., Чукичева И. Ю.; заявл. 16.07.2007; опубл. 20.12.2008.
72. W. Ratajczak, K. Zieborak, Industrial Chemistry Research Institute, Warsaw, Poland, J. Marszycki and W. Jankowski. Cation exchangers as catalysts for an industrial

scale p-cumylphenol process / Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents, 1988, V. 9, I.1, P. 135–137.

73. Pat. 57188535A JPS, МПК C07 C39/12, C07 C37/68. Preparation of p-Cumylphenol / Sugawara Harushige, Wakimura Kazuo, Koga Eiji; filed 18.05.1981; publ. 19.11.1982.

74. Пат. 2217409 RU, МПК C07C39/14, C07C37/48, C07C21/06. Способ и катализатор получения паракумилфенола / Дыкман А.С., Красий Б.В., Шавандин Ю.А., Пинсон В.В., Явшиц Г.П., Зиненков А.В., Фулмер Джон; заявл. 08.02.2002; опубл. 27.11.2003.

75. Pat. 616365 CA, МПК C07C39/14, C07C37/48. Production of Cumylphenol from alpha-methylstyrene dimer / G. Joris, W. Griffin, filed 23.01.1957; publ. 14.03.1961.

76. Pat. 782199A JPH, МПК, C07C21/06, C07C37/48. Production of p-Cumylphenol / Nishizawa Hiroshi, Saito Takayuki, Ito Tatsuo Japan; filed 09.09.1993; publ. 28.03.1995.

77. Органикум. Практикум по органической химии – М.: Мир, 1979, Т. 1–2.

78. Гордон, А. Спутник химика. / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976, 544 с.

Приложение

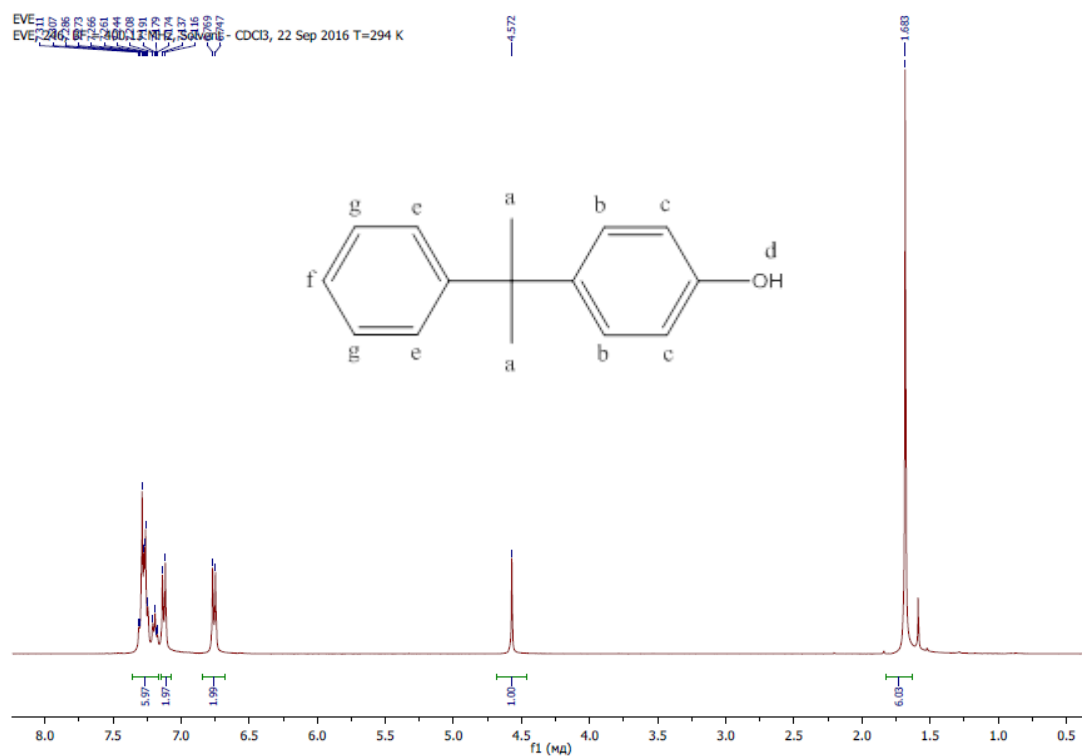


Рисунок 45. Спектр ЯМР ^1H . 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол

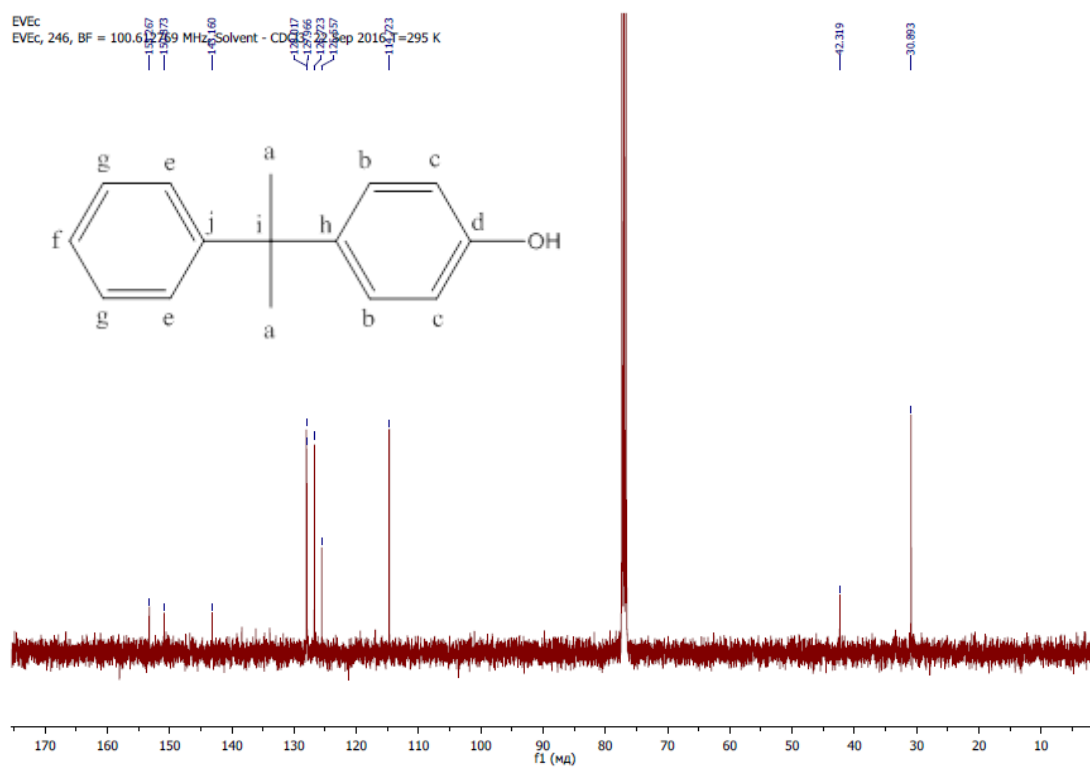


Рисунок 46. Спектр ЯМР ^{13}C . 4-(2-фенилпропан-2-ил)фенол

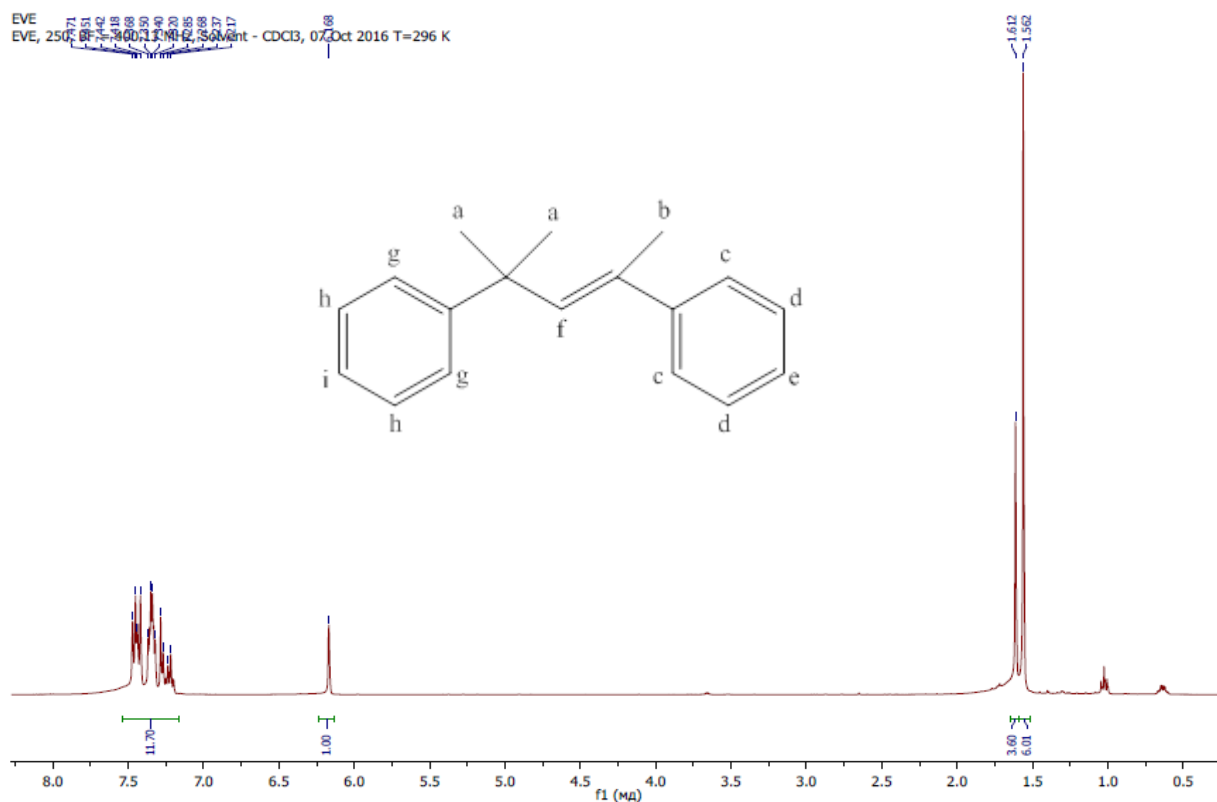


Рисунок 47. Спектр ЯМР ^1H . 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен.

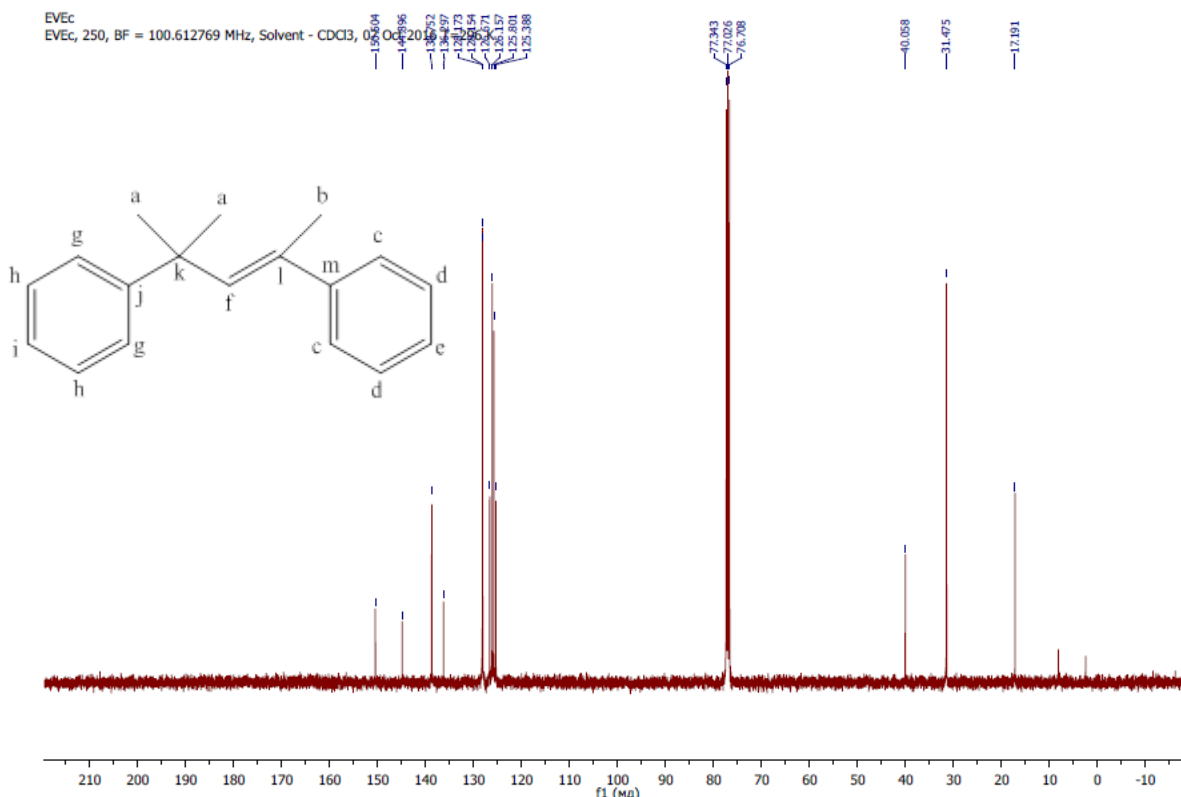


Рисунок 48. Спектр ЯМР ^{13}C . 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен.